

N^o D'ORDRE :
2445
SÉRIE A, N^o 1579

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Marie-Louise JOSIEN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS ARGENT-IQUES D'IODE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1^{er} Juillet 1935 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL..... *Président.*
E. DARMOIS.....
DUPONT..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N^o D'ORDRE :
2445
SÉRIE A, N^o 1579

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Marie-Louise JOSIEN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS ARGENT-
TIQUES D'IODE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1935** devant la **Commission d'examen**

MM. PASCAL.....	<i>Président.</i>
E. DARMOIS.....	} <i>Examineurs</i>
DUPONT.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen G. MAUBAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraire

H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
H. LEBESGUE.	GOIRSAT	BLAISE.
A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
A. LEDUC.	GUILLET.	JANET
Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER... ..	Optique appliquée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Ch. JACOB... ..	T Géologie.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
Charles FABRY....	T Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles PÉREZ. ..	T Zoologie.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
II. BÉNARD... ..	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

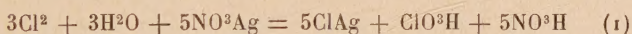


CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS ARGENTIQUES D'IODE

Par Mlle MARIE-LOUISE JOSIEN

INTRODUCTION

L'eau de chlore donne avec l'azotate d'argent le précipité bien connu de chlorure d'argent. La réaction diffère cependant de celle obtenue avec les ions Cl^- . Dans celle-ci, le chlore passe intégralement à l'état de chlorure d'argent, en une seule étape, complète et instantanée. Dans le cas de l'eau de chlore, une partie du chlore n'est pas décelée par ce réactif ; depuis Senderens ⁽¹⁾, on admet en effet que l'action de l'eau de chlore sur l'azotate d'argent peut être représentée par l'équation devenue classique :



Dans un travail précédent ⁽²⁾, nous avons repris l'étude de cette action. Les résultats publiés alors ont été le point de départ de ce mémoire sur l'action de l'iode sur les sels d'argent en milieu aqueux ; nous les résumerons pour mettre en évidence la similitude d'action des deux halogènes, chlore et iode, et afin de laisser entrevoir une extension possible des

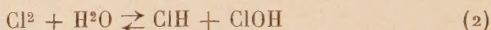
⁽¹⁾ SENDERENS. *C. R. Ac. Sc.*, 104 (1887), 175.

⁽²⁾ Diplôme d'études supérieures de la Faculté des Sciences de Lille (1931). *C. R. Ac. Sc.*, 197 (1933), 449.

résultats beaucoup plus complets obtenus avec l'iode, à l'ensemble des trois halogènes : chlore, brome et iode.

*
* *

L'action de l'azotate d'argent sur l'eau de chlore n'est pas aussi simple que peut le faire supposer la formule classique. Nos expériences ont montré qu'elle se fait en deux étapes. La première est instantanée ; l'équilibre d'hydrolyse

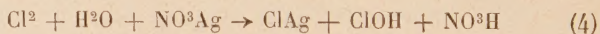


se trouve rompu par l'addition d'azotate d'argent :



la moitié du chlore passe à l'état de chlorure d'argent et précipite.

La fin de cette première étape peut être précisée analytiquement. En effet, si l'on ajoute goutte à goutte une liqueur d'azotate d'argent à un échantillon d'eau de chlore, additionné de quelques gouttes de chromate de potassium et d'une pincée de carbonate de calcium pour maintenir le milieu neutre, on observe un virage au rouge très net. Ce virage se produit au moment où l'on a versé un nombre de molécules d'azotate d'argent égal au nombre des atomes de chlore primitifs, c'est-à-dire au moment où la réaction



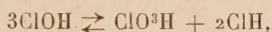
est achevée.

Si l'on verse l'azotate d'argent dans des eaux de chlore contenant, outre du chlore dissous, des ions Cl^- , cas des eaux de chlore vieilles ou insolées par exemple, on observe le même virage, mais celui-ci est retardé quantitativement, chaque ion Cl^- consommant une molécule de réactif.

D'autre part, outre le chlorure d'argent qui précipite, l'addition d'azotate d'argent à une eau de chlore fait apparaître ainsi que le montre l'équation (4) et que nous l'avons vérifié expérimentalement, une quantité d'acide hypochloreux con-

tenant la moitié du chlore libre primitif. En effet, après addition d'un excès d'azotate d'argent, le pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux additionné de bicarbonate de sodium d'un échantillon d'eau de chlore ne change pas.

Ce nouveau pouvoir oxydant, dû non plus à du chlore libre mais à de l'acide hypochloreux, décroît avec le temps. C'est ce qui constitue ce que nous avons appelé la deuxième étape de la réaction, deuxième étape qui semble consister en la décomposition en acides chlorique et chlorhydrique de l'acide hypochloreux formé dans la première,



les nouveaux ions Cl^- précipitant à leur tour à l'état de chlorure d'argent.

L'ensemble des deux étapes reproduit bien, au total, l'équation classique, mais seulement après un temps variable, car la seconde étape, contrairement à la première, est lente et de vitesse mesurable.

Cette vitesse est influencée par la quantité d'azotate d'argent conformément à la loi d'action de masse. Dans des mélanges de formule $0,03g (\text{Cl} + a\text{NO}^3\text{Ag})$, à 21° , des prélèvements faits au bout de 250 minutes, et dans lesquels on dosait l'acide hypochloreux encore présent, ont donné les résultats suivants :

a	$1/2$	$5/6$	1	$12/5$
Pourcentage de ClOH par rapport au ClOH maximum.	97,4	75	72	43

Il est intéressant de remarquer qu'en l'absence d'un excès d'azotate d'argent l'acide hypochloreux formé dans la première étape est relativement stable.

La dilution retarde l'évolution du mélange. Au bout de 180 minutes, des prises d'essai, faites dans des solutions

répondant à la formule b ($0,045 \text{ Cl} + 0,091 \text{ NO}^3\text{Ag}$) présentaient encore les quantités d'acide hypochloreux suivantes :

b	1	0,8	0,5	0,25	0,1
Pourcentage de ClOH par rapport au ClOH maximum.	50	57	71	89	98

La température accélère la disparition de l'acide hypochloreux, sans toutefois la rendre instantanée. Le mélange $0,028 \text{ Cl} + 0,091 \text{ NO}^3\text{Ag}$ nous a donné les résultats suivants au bout de 60 minutes :

Température	0°	18°	41°	57°	100°
Pourcentage de ClOH par rapport au ClOH maximum.	89	82	50	6	8

En résumé, le mélange d'eau de chlore et d'azotate d'argent aboutit à la formation d'un précipité de chlorure d'argent contenant d'abord la moitié du chlore présent dans la liqueur et s'enrichissant ensuite, au fur et à mesure de la disparition de l'acide hypochloreux formé dans la première étape, jusqu'à correspondre finalement aux $5/6^e$ du chlore primitif.

..

Nous avons essayé d'exécuter un travail parallèle au précédent sur l'eau d'iode et l'azotate d'argent; ce sera l'objet d'une première partie.

Cette étude du mécanisme et de la cinétique de l'action de l'azotate d'argent sur diverses solutions iodées permettra ensuite de préciser le principe de nombreuses méthodes de dosage utilisant cette action.

Puis, généralisant la question, nous aborderons dans une deuxième partie, l'action de l'iode sur un certain nombre de sels d'argent.

Pour les sels d'argent solubles, cette étude montrera que, si le mécanisme de l'action de l'iode est le même pour tous, la nature de l'anion du sel est un facteur important dans la vitesse de disparition du pouvoir oxydant d'une solution argentique d'iode. Cette dernière remarque conduira à étudier l'influence de l'acidité sur cette même disparition.

Pour les sels d'argent insolubles, chlorure, bromure et iodate, nous établirons enfin que, malgré leur faible solubilité, ils subissent l'action de l'iode suivant le même mode que les sels solubles, c'est-à-dire par l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse.

Nos travaux sur le chlore et sur l'iode ont été exécutés tout entiers dans les laboratoires de la Faculté libre de Lille, sous la direction de M. le professeur Liévin. Nous tenons à exprimer ici notre très grande reconnaissance aux maîtres de cette Faculté où nous avons fait toutes nos études scientifiques, et très particulièrement à l'auteur des *Solutions alcalines d'iode* qui a bien voulu guider et encourager nos débuts dans la recherche scientifique.

Nous remercions aussi spécialement M. le professeur Pascal qui nous a fait l'honneur de présider notre jury.

PREMIÈRE PARTIE

IODE ET AZOTATE D'ARGENT

HISTORIQUE

De très nombreux auteurs ont étudié l'action de l'iode sur l'azotate d'argent, avec l'espoir d'appliquer leurs résultats au dosage volumétrique de l'argent ; on peut espérer, en effet, obtenir un dosage très précis, étant donné la très grande sensibilité de l'empois d'amidon comme réactif de l'iode. De plus en plus, les microanalystes se tournent vers l'iodométrie et s'efforcent de doser par cette méthode, non seulement l'argent, mais aussi les chlorures, en évaluant par différence l'excès du sel d'argent qui a servi à les précipiter : en particulier, on tâche d'apprécier ainsi les petites quantités de chlorure renfermées dans de faibles volumes de sang.

Nous résumerons d'abord ces travaux divers, puis nous discuterons les faits rapportés en même temps que nous exposerons nos recherches personnelles.

• •

Dès 1854, Weltzien ⁽¹⁾ signale qu'en milieu alcoolique l'iode précipite l'azotate d'argent, mais les précipités obtenus ne sont pas homogènes : à l'iodure d'argent jaune est mélangé un sel blanc, l'iodate d'argent.

(1) WELTZIEN, *Ann. Chem. und Pharm.* (9), **15** (1854), 43.

En 1856, Pisani ⁽¹⁾ observe que l'iodure d'amidon se décolore quand on le verse dans une solution de nitrate d'argent; d'après lui, il se forme de l'iodure et probablement de l'iodate d'argent.

« La quantité d'iodure d'amidon décolorée étant proportionnelle à la quantité d'argent », Pisani base sur cette réaction un « nouveau moyen de doser l'argent par voie humide ». Ce dosage se fait en présence de carbonate de calcium dont le rôle est de maintenir le milieu neutre et de « masquer en partie la couleur jaune de l'iodure d'argent »; de cette façon, « la coloration due à un léger excès d'iodure d'amidon est « beaucoup plus intense ».

Remarquons que ce dosage est bien une application de l'action de l'iode sur l'azotate d'argent, car la solution d'iodure d'amidon contient à côté des ions I^- , de l'iode libre.

En 1860, Naquet ⁽²⁾, presque simultanément, étudie l'action de l'iode sur l'azotate ou l'oxyde d'argent. « Mes expériences, écrit-il, tendent à prouver que dans l'action de « de l'iode sur l'azotate d'argent, il y a production d'acide « iodique et d'iodure d'argent ». « Si l'oxyde est en excès, « tout cet acide est à l'état d'iodate d'argent; si c'est au « contraire, l'iode, une partie de l'acide se trouve libre « tandis que l'autre reste combinée à l'oxyde d'argent ». De plus, « pour me rendre compte de la production de l'acide « iodique libre, ajoute-t-il, j'ai traité de l'iodate d'argent « par l'iode et j'ai constaté que de l'acide iodique devenait « libre dans ces circonstances ».

Guichard signale de son côté en 1863 ⁽³⁾ : Une quantité très faible d'azotate d'argent suffit pour décolorer des quantités immenses d'iodure d'amidon; « quelquefois, il se produit un léger trouble de la liqueur, mais ce précipité est

(1) PISANI, *Annales des Mines* (5), 10 (1856), 83.

(2) NAQUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1 (1860), 126.

(3) GUICHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 4 (1863), 115.

« tellement peu abondant lorsqu'il se forme, qu'il doit être
« attribué à la présence d'un léger excès d'iode ». De plus,
« si l'on ajoute à la solution décolorée par l'azotate d'argent
« un peu d'iodure de potassium, la liqueur se recoloré
« immédiatement et il se forme un abondant précipité
« d'iodure d'argent dans la liqueur ».

Mylius ⁽¹⁾, en 1887, essaie d'expliquer de la façon suivante les faits observés par Guichard. « Le sel d'argent enlève à
« l'iodure d'amidon l'acide iodhydrique. Il se forme de
« l'iodure d'argent et de l'acide libre ; en même temps il
« se fait en présence d'amidon de l'iode libre. Ce dernier
« agit sur le sel d'argent avec production d'iodure d'argent
« et d'acide iodique. Une addition d'acide iodhydrique
« redonne, avec l'acide iodique, de l'iode libre et les condi-
« tions de formation de l'iodure d'amidon sont remplies à
« nouveau »... « D'ailleurs, il ne se forme aucun précipité
« d'iodure d'argent mais le mélange reste limpide un cer-
« tain temps. Il est vraisemblable que ce mélange renferme
« un certain composé double soluble de l'iodure d'argent ».

Entre les travaux de Guichard et ceux de Mylius, en 1865, Vogel ⁽²⁾, sous le titre : « Une nouvelle méthode de titrage de l'argent », préconise un procédé de dosage voisin du précédent, au moins théoriquement.

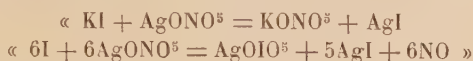
La méthode consiste à verser dans la solution d'azotate d'argent à doser une solution d'iodure de potassium. L'indicateur est l'empois d'amidon, l'échantillon ayant été additionné au préalable d'acide azotique contenant un peu d'acide azoteux. Dans ces conditions, l'iodure de potassium réagit simultanément sur l'azotate d'argent et sur l'acide azoteux pour libérer de l'iode qui colore en bleu l'empois d'amidon. Mais la coloration ne peut subsister qu'au moment où l'argent a disparu ; jusque-là, l'iode libéré réagit avec l'azo-

⁽¹⁾ MYLIUS, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 20 (1887), 688-695.

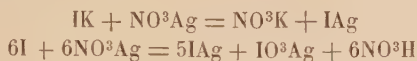
⁽²⁾ VOGEL, *Pogg. Ann. Phys. und Chem.*, 124 (1865), 347.

tate d'argent encore présent et, par agitation, l'empois redevient incolore.

L'auteur fait remarquer « qu'il est tout à fait indifférent
« pour le résultat final que la précipitation de l'iode se fasse
« directement ou indirectement car dans tous les cas un
« atome d'iode précipite un atome d'argent :



soit en notation atomique :



Senderens ⁽¹⁾, en 1887, passant en revue l'action de quelques métalloïdes sur les azotates d'argent et de cuivre, fait remarquer que la décomposition de l'azotate d'argent dissous par l'iode solide, à l'abri de la lumière, est plus complète qu'on ne l'admet généralement, et qu'au lieu d'un iodate d'argent, il se fait en réalité de l'acide iodique libre conformément à l'équation :



soit en notation atomique :



La question est reprise en 1900 par Andrews ⁽²⁾ en vue de son application éventuelle au dosage de l'argent. Il écrit à propos de la méthode de Pisani : « Il n'existe pas de stricte
« proportionnalité entre la quantité d'iodure d'amidon con-
« sommée et l'argent présent, quoique cette proportionnalité
« soit d'autant plus exacte que la solution est plus diluée ». D'ailleurs, « la nature exacte de la réaction qui provoque la
« décoloration de l'iodure d'amidon n'a pas encore été totale-
« ment éclaircie »... « L'iodure d'argent est précipité en
« même temps que des produits oxydés, iodate d'argent,

(¹) SENDERENS, *C. R. Acad. Sc.*, 104 (1887), 175.

(²) ANDREWS, *Amer. Chem. Journal*, 24 (1900), 256-266.

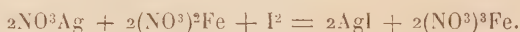
« hypoiodite ou, peut-être, peroxyde d'argent dans les dernières étapes de la réaction ». De plus, « la solution montre des propriétés puissamment oxydantes, plus marquées que celles montrées par des solutions diluées d'acide iodique ou d'iode ».

Cet auteur propose les formules de réactions :



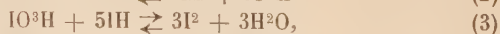
le composé hypothétique INO^3 devant être regardé comme le porteur des propriétés oxydantes manifestées par la solution; ce corps subirait en partie l'hydrolyse en acide hypoiodieux et acide azotique et donnerait avec l'excès d'azotate d'argent une solution brun-rouge.

Andrews conclut en proposant une amélioration du dosage de Pisani par addition de faibles agents réducteurs, tels que sels ferreux, acide nitreux. La réaction serait alors représentée par la formule :

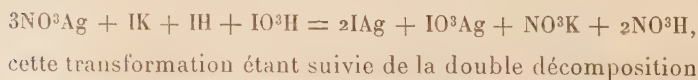


En 1928, Prikladowsky et Apollonow⁽¹⁾ préconisent l'emploi d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, avec l'empois d'amidon comme indicateur, pour le dosage en retour de l'azotate d'argent en excès utilisé dans le dosage des chlorures.

Après avoir fait remarquer qu'en solution aqueuse, l'iode réagit suivant les équations :



les auteurs ajoutent qu'on peut représenter la réaction du dosage par la formule :

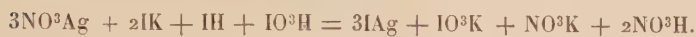


(¹) PRIKLADOWSKY et APOLLONOW, *Biochemical Zeits.*, 200 (1928), 135.

dé l'iodate d'argent formé, par une nouvelle molécule d'iodure de potassium :



ce qui revient à écrire au total :



Enfin, Fleury et Courtois ⁽¹⁾, en 1931, critiquent la réaction donnée par les auteurs précédents. Ils établissent que théoriquement si l'on admet les trois équations d'hydrolyse de l'iode et la nécessité de la présence d'iodure pour obtenir le virage de l'amidon par l'iode « tout devrait se passer « comme si l'iode de la liqueur iodo-iodurée n'existait pas « pour donner l'iodure d'argent ».

Ils étudient ensuite expérimentalement l'action d'une liqueur iodo-iodurée sur une solution d'argent. Si la solution argentique est versée dans la liqueur iodo-iodurée, ils concluent de leurs expériences que « l'iode n'intervient de « façon importante que lorsqu'il est en quantité comparable « à celle de l'iodure ». Si, au contraire, la solution iodo-iodurée est versée dans la solution argentique, « une partie « de l'iode entre alors en réaction » et « cette partie est « variable très nettement avec la concentration en iode et « avec la vitesse d'affusion ».

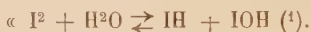
Les auteurs expliquent cette divergence entre leurs considérations théoriques et les résultats expérimentaux obtenus par le fait que l'acide iodique et l'acide iodhydrique ne réagissent pas toujours intégralement suivant l'équation (3) quand les concentrations deviennent trop faibles. Nous reviendrons plus loin sur cette importante étude théorique.

⁽¹⁾ FLEURY et COURTOIS, *Bull. Soc. Chim.* [4], 49 (1931), 860; *J. de Ph. et Ch.* [8] 43 (1931), 478.

CHAPITRE PREMIER

Mécanisme de l'action de l'iode sur l'azotate d'argent.

« Au contact de l'eau, la molécule d'iode subit comme
« celle des autres halogènes, une hydrolyse réversible :



C'est cette hypothèse qui a servi d'idée directrice à notre travail. Nous nous proposons de mettre d'abord en évidence une première étape instantanée où l'équilibre d'hydrolyse rompu par l'addition d'azotate d'argent aboutit à la formation d'une molécule d'acide hypoïodeux par molécule d'iode. Nous étudierons ensuite une deuxième étape lente, de vitesse mesurable, influencée par divers facteurs et correspondant à la décomposition de l'acide hypoïodeux formé dans la première réaction.

..

A. — Existence d'une première étape.

1° Les solutions aqueuses, alcooliques ou iodurées, les solutions d'iodure d'amidon, conservent, après addition d'un excès d'azotate d'argent, un pouvoir oxydant dû à un composé oxygéné de l'iode moins stable que l'iodate.

Expériences qualitatives. — Si l'on ajoute un excès d'azotate d'argent à une prise d'essai d'eau d'iode, puis

(¹) P. PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, 1, 674.

immédiatement et progressivement de l'iodure de potassium, on observe d'abord une coloration jaune due à la formation d'iodure d'argent; il apparaît ensuite une coloration brune due à la formation d'iode libre.

On peut refaire la même expérience en additionnant au préalable l'eau d'iode d'empois d'amidon. Sous l'action de l'azotate d'argent, la liqueur se décolore mais se recoloré par addition d'iodure de potassium en excès; à l'addition de chaque goutte d'iodure de potassium, on remarque une coloration bleue fugace qui devient stable après un certain nombre d'additions. Il en est de même si on part d'une solution alcoolique d'iode, ou encore d'iodure d'amidon préparé selon la méthode de Pisani.

Avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium, on remarque au début de l'addition d'azotate d'argent un précipité d'iodure d'argent accompagné d'un précipité d'iode très abondant : la précipitation à l'état d'iodure d'argent de l'iodure de potassium, qui joue le rôle de solvant, entraîne celle de l'iode qui est en trop grande quantité pour se dissoudre intégralement dans l'eau privée d'iodure. L'iode solide ainsi précipité disparaît peu à peu par réaction avec l'azotate d'argent et la liqueur jaune finalement obtenue met de l'iode en liberté par addition d'iodure de potassium comme dans les expériences précédentes.

Ces expériences de décoloration et de recoloration de solutions d'iode par additions successives d'azotate d'argent et d'iodure de potassium ne sont autres, sous des modes différents, que l'expérience réalisée par Guichard, dès 1863, sur l'iodure d'amidon.

Mais si la quantité d'azotate d'argent nécessaire à la décoloration de l'iodure d'amidon apparaît faible, comme le remarquait cet auteur, c'est en raison des titres respectifs des deux solutions. La solution d'iodure d'amidon, toujours pauvre en iode, se décolore rapidement et le précipité d'iodure d'argent qui apparaît ne peut être que léger. Cepen-

dant, au moment de l'addition de l'iodure de potassium, ce précipité devient d'autant plus abondant qu'on a ajouté primitivement un plus grand excès d'azotate d'argent.

L'explication donnée par Mylius ⁽¹⁾ de la recoloration qui se manifeste alors nous paraît pouvoir se résumer de la façon suivante : L'azotate d'argent, par double décomposition avec l'iodure d'amidon, provoquerait la formation d'iodure d'argent et d'acide azotique libre. Simultanément, de l'iode libre mis en liberté sous l'influence de cet acide, donnerait par réaction sur le sel d'argent, de l'iodure d'argent et de l'acide iodique. La liqueur contiendrait donc ainsi, à côté d'acide iodique, de l'acide azotique, condition suffisante pour que, par addition d'iodure de potassium, de l'iode soit libéré, et que, par suite, la coloration bleue réapparaisse.

Cette explication qui met en cause la formation d'acide iodique nous semble insuffisante. En effet, si l'on neutralise par du bicarbonate de sodium, un mélange d'iode et d'azotate d'argent en excès, l'addition postérieure d'iodure de potassium provoque encore la recoloration de l'empois, ce qui ne se produirait pas si cette recoloration devait être imputée à de l'acide azotique ou à de l'acide iodique, puisqu'en milieu neutre, nitrate et iodure, iodate et iodure ne réagissent pas pour donner de l'iode.

Ne se formerait-il pas plutôt par action de l'azotate d'argent sur l'eau d'iode, au moins à titre transitoire, un composé oxygéné moins stable que l'acide iodique, composé capable d'oxyder l'iodure de potassium même en milieu neutre ?

Si l'on admet l'équation d'hydrolyse de l'iode :



on peut penser que ce composé est l'acide hypoiodeux ; et les expériences décrites plus haut s'expliquent facilement. Les

⁽¹⁾ MYLIUS, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 20 (1887), 688.

premières gouttes d'iodure de potassium versées dans le mélange d'iode et d'azotate d'argent en excès, réagissent avec l'acide hypoiodeux présent pour donner de l'iode qui colore en bleu l'empois. Mais l'iode ainsi formé se trouve en présence d'un excès d'azotate d'argent ; il réagit avec ce réactif de la même façon que l'iode primitif, d'où décoloration jusqu'au moment où tout l'azotate d'argent étant transformé en iodure d'argent, l'iode et la coloration bleue peuvent subsister.

Nous avons essayé vainement de caractériser l'acide hypoiodeux formé dans cette action de l'azotate d'argent sur l'iode en solution, par la réaction de « l'hypoiodite de magnésium ». Il est vrai que M. Liévin ⁽¹⁾ après étude du composé qui prend naissance dans cette réaction conclut : « Ce corps est trop riche en magnésium pour être de l'hypoiodite de magnésium ». La réaction serait donc caractéristique du magnésium sans l'être de l'acide hypoiodeux. D'ailleurs, le précipité brun-rouge « d'hypoiodite de magnésium » ne se forme pas non plus si l'on ajoute au sel de magnésium, un mélange d'iode et de carbonate de sodium, au lieu du mélange d'iode et de soude.

Expériences quantitatives. — Nous avons essayé de mesurer le pouvoir oxydant conservé par les solutions d'iode ainsi additionnées d'azotate d'argent en excès.

Pour cela, à une prise d'essai d'une solution d'iode préalablement dosée par l'anhydride arsénieux, nous ajoutons un excès d'azotate d'argent ; le mélange obtenu est versé immédiatement dans 10 cm³ d'une liqueur titrée d'anhydride arsénieux, additionné de bicarbonate de sodium ⁽²⁾. L'excès d'anhydride arsénieux est ensuite dosé en retour par une liqueur titrée d'iode.

⁽¹⁾ LIEVIN, *Les solutions alcalines d'iode* (1923), p. 77 ; *Mémoires et Travaux des Facultés Catholiques de Lille*.

⁽²⁾ La rapidité de ces deux manipulations influe sur la valeur du pouvoir oxydant ainsi mesuré.

TABLEAU I

Pouvoir oxydant exprimé en cm^3 d' As_2O_3 N/100 de 10 cm^3 de diverses solutions diluées d'iode						
Avant addition de NO_3Ag .	1,35	1,35	2,0	1,8	1,8	1,8
Après addition de NO_3Ag .	1,3 (rapide)	1,15 (lent)	1,75 (lent)	1,75 (rapide)	1,7	1,7

Avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium, nous avons d'abord trouvé que le pouvoir oxydant de la liqueur diminuait beaucoup par l'addition d'azotate d'argent: de plus, ce pouvoir devenait d'autant plus faible que la quantité d'azotate d'argent ajoutée était plus grande.

C'est ainsi que dans une série d'expériences où nous avons voulu montrer que le pouvoir oxydant de la liqueur ne change pas par l'addition d'une quantité variable d'azotate d'argent, nous avons observé des différences très marquées.

Les prises d'essai étaient de 5 cm^3 d'une solution d'iode N 10 dans une solution d'iodure de potassium 2N 10. Leur pouvoir oxydant était équiv. de 5 cm^3 d'anhydride arsénieux N 10. L'addition d'azotate d'argent nous a donné les résultats du tableau suivant.

TABLEAU II

Volume d'azotate d'argent ajouté en cm^3	10	10	11	12	12	13	14	15
Pouvoir oxydant trouvé exprimé en cm^3 d' As_2O_3 N 10	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8

Ces résultats, peu constants pour une même quantité d'azotate d'argent d'une part et fonction de cette quantité d'autre part, nous ont amenée à penser que la solution évo-

luait rapidement après l'addition d'azotate d'argent. Pour retarder cette évolution, nous nous sommes alors servie de solutions beaucoup moins concentrées : nous avons pu retrouver 84, 91, 94 0 0 du pouvoir oxydant de la liqueur primitive en utilisant 5 cm³ de la même liqueur iodo-iodurée que précédemment mais dilués de 100, 200, 300 cm³ d'eau distillée avant l'addition de 15 cm³ d'azotate d'argent N/10.

Conclusion. — Il semble donc probable que dans les expériences étudiées, en solutions concentrées comme en solutions diluées, l'équilibre d'hydrolyse de l'iode :



est rompu par l'addition d'azotate d'argent et que dans une première étape, la disparition d'une molécule d'iode correspond quantitativement à l'apparition d'une molécule d'iodure d'argent et d'une molécule d'acide hypoiodeux ayant même pouvoir oxydant que la molécule d'iode primitive.

Cette première réaction peut être représentée au total par l'équation :



2° On peut préciser analytiquement le moment où par addition progressive d'azotate d'argent, l'iode d'une solution se trouve transformer moitié à l'état d'iodure et moitié à l'état d'acide hypoiodeux.

a) *Cas de l'eau d'iode.* — Quelques gouttes de chromate de potassium ajoutées à la solution additionnée progressivement d'azotate d'argent ne permettant pas d'observer de virage net. Cette méthode nous avait cependant donné de bons résultats dans le cas de l'eau de thère. Cette différence est due probablement à la couleur jaune de l'iodure d'argent et à la trop faible concentration des solutions.

Nous nous sommes alors proposé de mettre en évidence non plus l'excès d'azotate d'argent mais le fin de la disparition de l'iode, et cela grâce à l'empois d'amidon.

Voici le procédé utilisé : Un premier dosage de l'eau d'iode par l'anhydride arsénieux permet de connaître son titre atomique. Un deuxième dosage est fait par l'azotate d'argent de la façon suivante : dans une prise d'essai de 10 cm³ d'eau d'iode, additionnés d'un peu d'empois d'amidon, on laisse tomber goutte à goutte et jusqu'à décoloration, une liqueur titrée d'azotate d'argent N/100, préparée extemporanément à partir de la liqueur N/10. Le virage observé dans ces conditions n'est pas très net ; la présence de carbonate de calcium l'améliore nettement, mais peu à peu la liqueur virée redevient bleue.

Pour éviter cette instabilité du virage, tout en augmentant sa précision, nous avons fait le dosage en présence de sulfate de baryum ; comme le carbonate de calcium, il masque par sa couleur blanche la couleur jaune de l'iodure d'argent sans avoir comme lui l'inconvénient de réagir avec les corps présents.

Voici quelques résultats :

TABLEAU III

Titre atomique de différentes eaux d'iode exprimé en milliatomes							
Titre trouvé par As ² O ³ . . .	1,55	1,5	1,5	1,95	2	1	0,93
Titre trouvé par NO ³ Ag . . .	0,8	0,8	0,75	1	1	0,5	0,47

L'expérience montre donc que, dans ces conditions, au moment du virage de l'empois d'amidon, la solution aqueuse d'iode a consommé un nombre de molécules d'azotate d'argent égal à la moitié du nombre des atomes d'iode primitifs.

Remarque sur le virage de l'empois d'amidon. — Nous avons vu que l'addition de carbonate de calcium à une prise d'essai d'eau d'iode à laquelle on ajoute progressivement de l'azotate d'argent, rend le virage plus net mais le rend insta-

ble. De plus, nous avons vérifié qu'un échantillon d'eau d'iode additionné d'empois et de la quantité d'azotate d'argent exactement nécessaire pour le décolorer, se recolore par addition d'une pincée de carbonate de calcium. Nous avons d'abord pensé que cette addition de carbonate en milieu acide, donnait naissance à du gaz carbonique, capable de transformer l'acide hypoiodeux en libérant de l'iode ; en effet, en milieu acide, on peut assister, d'après certains auteurs, à la rétrogradation de l'acide hypoiodeux en iode et acide iodique suivant la formule :



Mais si, dans le même mélange d'eau d'iode et d'empois, additionné de la quantité d'azotate d'argent exactement suffisante pour obtenir sa décoloration, on ajoute, au lieu de carbonate de calcium, divers autres réactifs, on obtient les résultats suivants :

Réactifs ajoutés	Résultats
NO^3H	Pas de modification
SO^4H^2	—
CH^3COOH	—
ClH	Virage au bleu
CO^3Ca	—
CO^3Na^2	—
Cl^2Ca	—
ClNH^4	—
ClNa	—

L'acidité du milieu ne peut donc pas être considérée comme étant la cause de la recoloration de l'empois ; l'addition d'acide chlorhydrique ou carbonique a une influence très nette, mais les acides acétique, azotique, et sulfurique même très concentrés sont sans action. Les ions H^+ ne pouvant plus être incriminés, nous avons été amenée à considé-

(1) SELIVANOFF, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 26 (1893), 985 ; SKRABAL, *Chemiker Zeitung.*, 33 (1909), 1184.

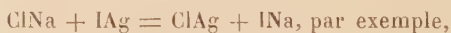
rer les ions Cl^- et CO_3^{2-} , l'addition d'un chlorure ou d'un carbonate provoquant la recoloration de l'empois. Remarquons toutefois que cette recoloration n'a pas lieu si la quantité d'azotate d'argent préalablement ajoutée a été trop grande.

Pour expliquer ces divers phénomènes, considérons d'abord que l'eau d'iode, décolorée par l'azotate d'argent, a subi vraisemblablement la transformation représentée par l'équation :



Le milieu est donc déjà acide et il n'est pas étonnant qu'une nouvelle addition d'acide reste sans influence.

D'autre part l'addition d'ions CO_3^{2-} ou Cl^- modifie l'équilibre. En effet, conformément à la loi des produits de solubilité, à côté de l'iodure d'argent existant, une certaine quantité de carbonate ou de chlorure d'argent doit se former. Et ces derniers sels ne peuvent prendre naissance qu'aux dépens de l'iodure d'argent puisqu'il n'y a pas d'azotate d'argent libre dans la solution. Mais cette double décomposition,



entraîne la formation d'un iodure soluble qui, en entrant en réaction avec l'acide hypoiodeux présent, peut libérer de l'iode et colorer l'empois.

Si l'on a ajouté primitivement un excès d'azotate d'argent, la recoloration ne se produit plus parce que, dans ce cas, le chlorure ou le carbonate d'argent peuvent se former aux dépens de l'azotate d'argent libre et l'équilibre entre les quantités respectives de chlorure ou de carbonate d'argent, d'une part, et d'iodure d'argent, d'autre part, peut s'établir sans libérer d'iodure soluble ni par suite d'iode.

b) *Cas d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium.* — Nos expériences ont porté successivement sur des solutions décimales et centimales.

Solutions décimales. — Quand on verse une solution d'azotate d'argent dans une liqueur contenant iode et iodure de potassium, on observe, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, un précipité d'iode solide. L'azotate d'argent, en présence d'iodure et d'iode, deux corps avec lesquels il est susceptible d'entrer en réaction, semble donc réagir de préférence sur l'iodure de potassium. C'est ce que nous avons voulu vérifier expérimentalement.

Pour cela, à une prise d'essai d'une solution iodo-iodurée, $IK\ 2N/10$, $IN/10$, nous ajoutons la quantité d'azotate d'argent théoriquement nécessaire pour précipiter tout l'iodure de potassium utilisé comme solvant.

La liqueur contient alors, à côté du précipité jaune d'iodure d'argent, un abondant précipité brun-chocolat d'iode. Nous avons extrait cet iode par la benzine en opérant par décantation et centrifugation et nous l'avons ensuite dosé par l'hyposulfite de sodium ou l'anhydride arsénieux. Ce procédé nous a permis de retrouver 97, 98 et même 99 o/o de l'iode de la solution primitive. Si l'on tient compte des pertes d'iode possibles pendant les manipulations, on peut conclure que l'azotate d'argent réagit d'abord et, presque uniquement, sur l'iodure de potassium.

Étudions maintenant comment se comporte l'empois d'amiidon pendant l'addition progressive d'azotate d'argent à une telle solution iodo-iodurée.

Si l'on observe attentivement le mélange, on peut constater que la solution d'abord bleu très intense apparaît ensuite brun-chocolat : un abondant précipité d'iode se forme mais le liquide lui-même se décolore; une nouvelle addition d'empois le laisse incolore. On peut remarquer cependant qu'à ce moment, il reste des grains bleus en suspension dans la liqueur. Si l'on continue l'affusion d'azotate d'argent, ces grains disparaissent à leur tour peu à peu jusqu'au moment où, dans une solution incolore, il ne reste plus qu'un précipité uniformément jaune pâle. Ce dernier virage est d'ail-

leurs instable et le mélange abandonné à lui-même se recoloré en bleu.

Il nous a paru que ces deux virages pouvaient correspondre, le premier à la disparition de l'iodure de potassium et le second à la disparition de l'iode entré à son tour en réaction suivant le même mode que dans le cas de l'eau d'iode. C'est ce que nous avons essayé de vérifier expérimentalement.

Nous avons utilisé une liqueur titrée d'iodure de potassium 0,186 N (liqueur A) et une liqueur iodo-iodurée IK 0,186 N; I N/10 (liqueur B). 5 cm³ de la liqueur d'iodure de potassium correspondent à 9,8 cm³ d'une solution d'azotate d'argent 0,095 N. 1 cm³ de la liqueur iodo-iodurée correspond pour son iodure à 0,98 cm³ d'azotate d'argent, pour son iode à 0,52 cm³ d'azotate d'argent, si l'on suppose que la moitié de l'iode présent réagit avec ce réactif. Tous les échantillons contenaient 5 cm³ de la liqueur d'iodure de potassium et une quantité variable de liqueur iodo-iodurée.

Voici quelques résultats :

TABLEAU IV

Liquueur A	Liquueur B	1 ^{er} Virage Quantité de NO ³ Ag		2 ^e Virage Quantité de NO ³ Ag	
		Théorique	Versée	Théorique	Versée
5	0,5	10,78	10,75	11,04	11,00
5	0,5	10,78	10,70	»	11,05
5	1	11,76	11,75	12,26	12,25
5	1	»	11,75	»	12,20
5	1,5	12,74	12,70	13,52	13,40
5	1,5	»	12,75	»	13,45

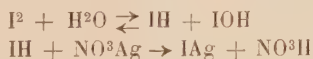
Dans une autre série d'expériences, nous avons employé uniquement une liqueur iodo-iodurée IK 0,186 N, I 0,098 N. Nous avons obtenu des virages particulièrement nets en plaçant les prises d'essai dans une capsule de porcelaine

et en les additionnant peu avant le virage, de quelques gouttes seulement d'empois d'amidon. Dans ces conditions, le premier virage correspondant à la disparition de l'iodure de potassium est très précis.

Pour le deuxième virage, on a, au contraire, avantage à diluer très fortement la liqueur, ce qui régularise vraisemblablement la réaction en facilitant la dissolution d'une partie de l'iode présent.

Cette méthode de dosage ne semble pourtant pas pouvoir permettre d'évaluer facilement, dans ces conditions de concentration, l'iodure de potassium d'une solution iodo iodurée. Le premier virage est en effet difficile à bien saisir; de plus, dans le cas de solutions contenant beaucoup d'iode, nous avons trouvé des résultats un peu trop forts, par exemple : 10,1 cm³ au lieu de 9,75 quantité théorique, soit une erreur de 3,5 o/o, probablement à cause d'une réaction partielle de l'iode présent avec l'azotate d'argent. D'autre part, la deuxième étape : réaction entre l'iode solide et l'azotate d'argent est facilement irrégulière, surtout si la liqueur n'est pas suffisamment agitée ou diluée.

Mécanisme de la réaction. — Les résultats obtenus semblent permettre l'hypothèse suivante : L'azotate d'argent réagit d'abord exclusivement sur l'iodure de potassium; quand l'iodure de potassium a complètement disparu, malgré la présence d'iode libre, l'empois d'amidon se décolore, ce qui confirme, dans ces conditions, la nécessité de la présence d'ions I⁻ pour la coloration bleue de l'empois d'amidon. Quand tout l'iodure de potassium se trouve ainsi précipité, l'iode entre à son tour en réaction par l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse :



Finalement, au moment du second virage, on a ajouté à la prise d'essai, une quantité d'azotate d'argent égale au nom-

bre de molécules d'iodure d'argent, augmenté de la moitié du nombre des atomes d'iode; il n'y a plus d'iode libre dans les mélanges, mais seulement, à côté de l'acide hypoiodeux, de l'iodure d'argent précipité.

Solutions centinormales. — Dans ces nouvelles conditions de dilution, on observe encore un louché brun dû à la précipitation de l'iode, mais ce trouble est naturellement très léger.

Le premier virage, qui correspondait à la disparition de l'iodure de potassium dans nos expériences précédentes, est très peu net et s'observe après le point théorique. C'est ainsi que pour des échantillons iodo-iodurés correspondant théoriquement à $3,92 \text{ cm}^3$ d'azotate d'argent pour l'iodure et à $1,03 \text{ cm}^3$ pour la moitié de l'iode, nous avons remarqué qu'une addition d'empois, après affusion de $4,3 \text{ cm}^3$ d'azotate d'argent, bleussait encore très nettement le mélange. Il fallait avoir versé, au préalable, $4,5 \text{ cm}^3$ d'azotate d'argent pour que l'empois soit nettement sans influence. Même, si l'échantillon est dilué fortement par addition de 50 cm^3 d'eau distillée, par exemple, avant le dosage, on n'observe plus du tout le premier virage.

Par contre, le second virage qui, ici, peut être l'unique, reste très net. Dans le cas où le premier virage a pu être observé, on a passage du jaune orangé au jaune clair, au moment de la disparition de l'iode libre. Dans le cas contraire, on observe toutes les teintes du bleu au vert et au jaune franc, cette dernière teinte correspondant à la fin de la réaction.

Dans le tableau suivant, nous n'avons enregistré que le deuxième virage, le seul intéressant dans ces conditions de concentration.

Chaque prise d'essai contenait 5 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium $0,0091 \text{ N}$. (Liqueur A) et une

quantité variable d'une solution iodo-iodurée : 10,0099 N ; IK 0,019 N (Liquueur B). Le dosage était fait en versant dans les échantillons, une liqueur d'azotate d'argent 0,0095 N.

5 cm³ de la liqueur d'iodure de potassium correspondent à 4,8 cm³ de la liqueur d'azotate d'argent, tandis que 1 cm³ de la liqueur iodo-iodurée correspond, pour son iodure, à 1,9 cm³ d'azotate d'argent et, pour son iode, à 0,52 cm³.

TABLEAU V

Liquueur A	Liquueur B	Quantité de NO ³ Ag théorique	Quantité de NO ³ Ag versée
5	0,5	6,0	5,95
5	1	7,2	7,1-7,15
5	1,5	8,4	8,3-8,35
5	2	9,6	9,5-9,55
5	5	16,8	16,7

Nous retrouvons encore les résultats obtenus avec les solutions décimolaires ; au moment du second virage, il y a eu addition d'un nombre de molécules d'azotate d'argent égal à celui des molécules d'iodure de potassium augmenté de la moitié du nombre des atomes d'iode.

Pour des solutions iodo-iodurées suffisamment diluées, une méthode de dosage peut donc être déduite des expériences précédentes. Un premier dosage de l'échantillon par l'anhydride arsénieux permet d'évaluer le titre atomique en iode ; un deuxième dosage par l'azotate d'argent donne un nouveau titre qui, diminué de la moitié du premier, représente la concentration moléculaire en iodure.

Mécanisme de la réaction. — On peut penser que la marche de la réaction est la même, qu'il s'agisse de solutions centimolaires ou décimolaires. Il paraît seulement y avoir une différence pour le moment où vire l'empois d'amidon. En solutions concentrées, des ions I⁻ seraient absolu-

ment nécessaires à sa coloration bleue et ces ions n'existeraient plus après la précipitation complète de l'iodure de potassium par l'azotate d'argent. En solutions diluées, la présence de ces ions ne serait plus aussi rigoureusement nécessaire ou bien, à cause de la très grande dilution, ils existeraient encore après la précipitation de l'iodure de potassium à l'état d'iodure d'argent.

c) *Cas de l'iodure d'amidon*. — Nous avons voulu répéter les expériences précédentes à partir d'une solution d'iodure d'amidon, afin de comparer les résultats obtenus avec une telle liqueur à ceux déjà fournis par l'eau d'iode et les solutions iodo-iodurées.

Les solutions d'iodure d'amidon utilisées ont été préparées suivant la méthode de Pisani dont voici le mode opératoire ⁽¹⁾ : « On broie intimement 2 g. d'iode avec 15 g. d'amidon et 6 gouttes d'eau ; dans un ballon, on chauffe au bain-marie, le mélange humide jusqu'à ce que la couleur, d'abord bleu violacé soit passée au gris bleuâtre foncé » (environ 1 heure) ». Le mélange est repris par l'eau et filtré.

Dans le filtrat ainsi obtenu, on retrouve, comme Andrews ⁽²⁾ l'a fait remarquer, l'iode sous deux formes : à l'état d'ions I^- et à l'état d'iode libre.

L'iode libre est d'abord dosé par l'anhydride arsénieux, puis dans une autre prise d'essai, on transforme cet iode libre en ions I^- grâce à la quantité exactement suffisante d'une solution diluée de sulfite de sodium.



Ensuite, on dose l'ensemble des ions I^- par une solution titrée d'azotate d'argent N/100 ⁽³⁾.

⁽¹⁾ FRESSENIUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*, 260.

⁽²⁾ ANDREWS, *Amer. Chem. Journal*, 24 (1900), 256-266.

⁽³⁾ Nous étudierons ce dosage plus loin.

Dans une solution d'iodure d'amidon, nous avons trouvé ainsi 1,075 milli-ions I^- et 2,65 milli-atomes d'iode par litre.

La même liqueur a été alors dosée par l'azotate d'argent directement, tantôt seule, et tantôt additionnée de quantités variable d'iodure de potassium N° 100. Voici quelques résultats :

TABLEAU VI

Quantité d'iodure d'amidon	Quantité de IK N° 100	NO_3Ag théorique en cm^3	NO_3Ag versé en cm^3
20	0	3,05 pour IK + 2,65 pour I_2 , au total 5,7	5,7
0	4,75		4,75
20	4,75	$5,7 + 4,75 = 10,45$	10,5-10,45
20	1,9	$5,7 + 1,9 = 7,6$	7,6-7,6
20	9,5	$5,7 + 9,5 = 15,2$	15,2-15,15

Ces expériences montrent, ainsi qu'on pouvait le prévoir, que les ions I^- d'une solution d'iodure d'amidon consomment chacun une molécule d'azotate d'argent pour passer à l'état d'iodure d'argent tandis que l'iode libre réagit sur ce réactif comme l'iode d'une solution aqueuse. Au moment du virage de décoloration, la quantité d'azotate d'argent consommée est égale au nombre d'ions I^- augmenté de la moitié du nombre des atomes d'iode libres.

Une solution d'iodure d'amidon se comporte donc vis-à-vis de l'azotate d'argent comme une solution iodo-iodurée diluée additionnée d'empois d'amidon.

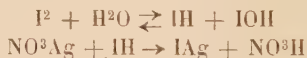
..

L'ensemble des résultats expérimentaux précédents montre une grande similitude dans le mécanisme de l'action de l'azotate d'argent sur les diverses solutions iodées étudiées : iode en solution aqueuse, en solution iodurée, iodure

d'amidon. Les iodures, s'ils existent, sont d'abord précipités à l'état d'iodure d'argent, puis l'azotate d'argent transforme l'iode libre en iodure d'argent et acide hypo-iodeux. Cependant, l'empois d'amidon se comporte de façon différente suivant les divers cas. Avec une solution iodo-iodurée concentrée (solution décimormale) on observe sa décoloration avant que l'iode n'entre en réaction. Dans les autres cas, eau d'iode, iodure d'amidon, solution iodo-iodurée diluée (solution centinormale) on ne peut noter qu'un seul virage net au moment de la disparition de l'iode libre.

B. — Existence d'une deuxième étape.

L'action de l'iode sur l'azotate d'argent ne donne donc pas naissance directement à de l'iodate d'argent; nous venons de montrer la formation, au moins transitoire, d'un composé moins oxygéné, vraisemblablement l'acide hypoiodeux. Cette première étape peut être représentée par l'ensemble des équations suivantes :



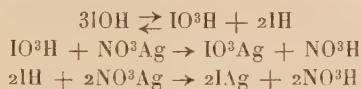
soit au total,



Cependant, le fait signalé plus haut qu'une solution d'iode additionnée d'un excès d'azotate d'argent présente, vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin, un pouvoir oxydant plus faible que la solution primitive si le dosage n'est pas fait immédiatement ou si les solutions sont trop concentrées, laisse soupçonner que cette première étape est suivie d'une seconde, de vitesse mesurable, ce qui permet de la distinguer de la première.

Au bout d'un certain temps, variable avec les conditions, on peut constater, en effet, que le liquide clair surnageant

une solution d'iode additionnée d'un excès d'azotate d'argent ne possède plus aucun pouvoir oxydant vis-à-vis de l'iodure de potassium, ni en milieu neutre, ni en milieu acide. Le précipité, lui, réagit encore avec l'iodure de potassium en libérant de l'iode mais seulement en présence d'acide. Ceci s'explique bien en admettant que la première étape étudiée est suivie d'une seconde, aboutissant à la formation d'un précipité d'iodate et d'iodure d'argent. Il semble qu'on peut représenter cette transformation par les réactions suivantes :



soit au total, pour cette deuxième étape :



ce qui permet, en additionnant les deux étapes, de retrouver l'équation classique représentant l'action de l'azotate d'argent en excès sur l'iode :



Nous nous proposons maintenant d'étudier les divers facteurs qui peuvent modifier la vitesse de cette deuxième étape.

CHAPITRE II

Evolution d'un mélange d'iode et d'azotate d'argent.

L'évolution du mélange d'iode et d'azotate d'argent a été observée à l'aide de solutions aqueuses d'iode pour les concentrations faibles et de solutions iodo-iodurées pour les concentrations plus grandes.

Pour cette étude, il nous a paru commode de mesurer à des temps déterminés le pouvoir oxydant du mélange, après avoir dû renoncer à l'étude du précipité, très léger et difficilement séparable à un moment précis.

Voici le mode opératoire utilisé. Dans des ballons jaugés, nous mettons des quantités variables de solutions iodées, d'eau distillée et d'azote d'argent, le volume final étant généralement de 110 cm³. Le mélange et les prélèvements sont faits à des temps marqués et le flacon agité avant chaque prise. Les ballons sont maintenus à température constante pendant toute la durée de l'expérience. Les prélèvements sont versés dans 5 ou 10 cm³ d'une solution d'anhydride arsénieux N/100, additionnés de bicarbonate de sodium. L'excès d'anhydride arsénieux est ensuite dosé en retour par une liqueur titrée d'iode. Ce dosage ne peut se faire commodément qu'après filtration du précipité d'iodure d'argent et de chlorure d'argent formés, le premier dans la réaction iode-azotate d'argent, le second résultant de la précipitation de l'excès d'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique utilisé comme solvant de l'anhydride arsénieux.

La quantité d'anhydride arsénieux consommé, permet de déduire la quantité d'acide hypoiodéux présent au moment

du prélèvement; cet acide hypoiodeux oxydant seul l'arsénure d'hydrogène en milieu alcalin :



l'iodate ne réagissant, lui, qu'en milieu acide.

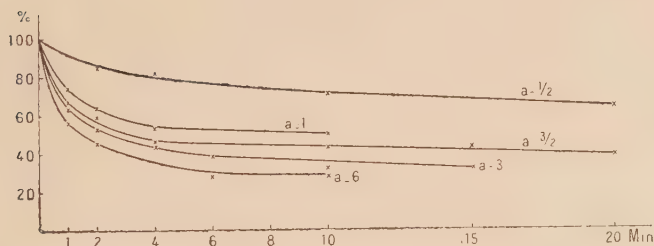
Nous avons exprimé les quantités d'acide hypoiodeux ainsi déterminées par rapport à la quantité maxima existant aussitôt après la première étape, c'est-à-dire une molécule d'acide hypoiodeux pour deux atomes d'iode présents dans la liqueur primitive.

A. — Influence de la quantité d'azotate d'argent.

1^o Solutions aqueuses.

TABLEAU VII

0,00141 [I + a NO³Ag]

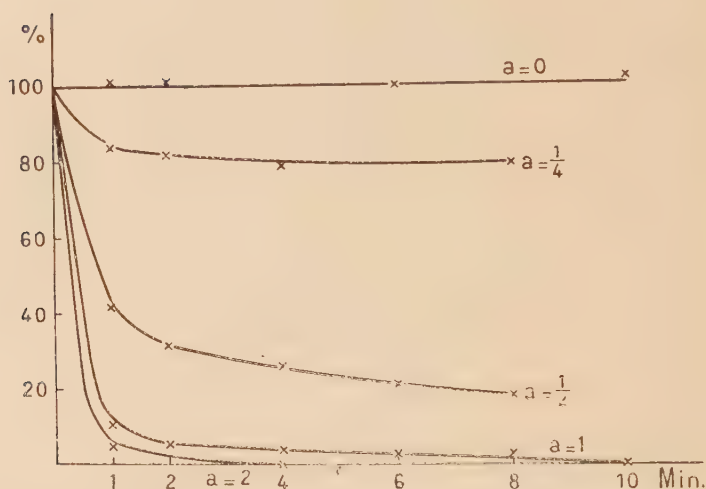
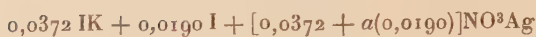


Temps en minutes	Pourcentage de IOH trouvé				
	$a = 1/2$	$a = 1$	$a = 3/2$	$a = 3$	$a = 6$
1	»	74	67	63	57
2	85	64	60	53	46
4	82	53	46	43	»
6	»	50	»	39	28
10	71	»	43	32	28
15	»	»	43	32	»
20	64	»	39	»	»

Température : 16° 1/4

2° Solutions iodo-iodurées.

TABLEAU VIII



Temps en minutes	Pourcentage de IOH trouvé				
	$a = 0$	$a = 1/4$	$a = 1/2$	$a = 1$	$a = 2$
1	102	84	42	11	5
2	102	82	32	5	5
4	—	79	26	3	0
6	100	79	21	3	2,6
8	—	79	18	3	0
10	102	—	—	0	2,6

Température = 15°5

La quantité d'azotate d'argent ajoutée a donc une influence très nette sur l'évolution du mélange : cette évolution est d'autant plus rapide que la quantité d'azotate d'argent ajoutée est plus grande ; ce qui est conforme à la loi d'action de masse.

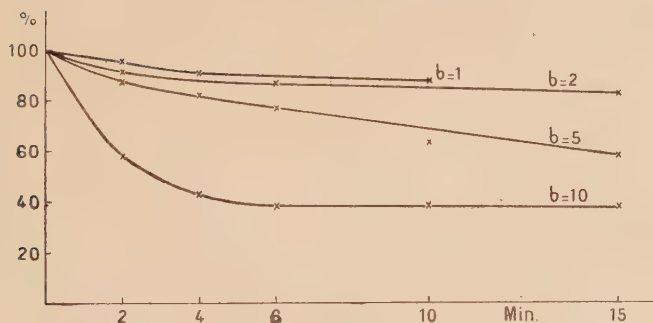
Remarquons que dans le cas de solutions iodo-iodurées

l'addition de la quantité d'azotate d'argent nécessaire à la précipitation de l'iodure de potassium présent n'influe pas sur le pouvoir oxydant de la liqueur. Aux erreurs d'expériences près, ce pouvoir est encore le même après 10 minutes, tandis qu'au bout de 4 minutes, il a déjà diminué de 20 o/o quand on a ajouté, en plus de la quantité précédente, $1/4$ de molécule d'azotate d'argent par atome d'iode présent. Ce résultat semble confirmer l'explication que nous avons déjà énoncée : l'azotate d'argent, tombant dans un mélange d'iodure et d'iode libre, réagit d'abord sur l'iodure pour ne s'attaquer qu'ensuite à l'iode.

B. — Influence de la dilution.

1° Solutions aqueuses.

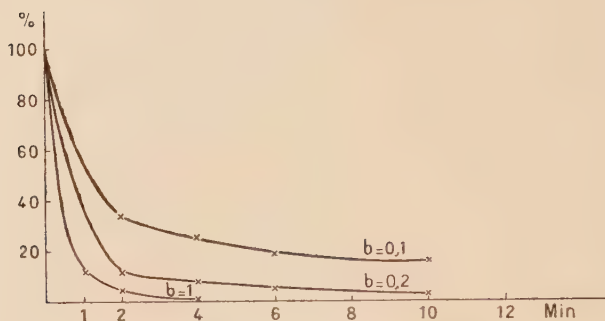
TABLEAU IX

 $b[0,00104 \text{ I} + 0,00475 \text{ NO}_3\text{Ag}]$


Temps en minutes	Pourcentage de IOH trouvé			
	$b = 1$	$b = 2$	$b = 5$	$b = 10$
2	96	91	87	58
4	91	—	82	43
6	—	87	77	38
10	87	—	63	38
15	—	82	58	38
Température = 18°5				

2^o Solutions iodo-iodurées.

TABLEAU X

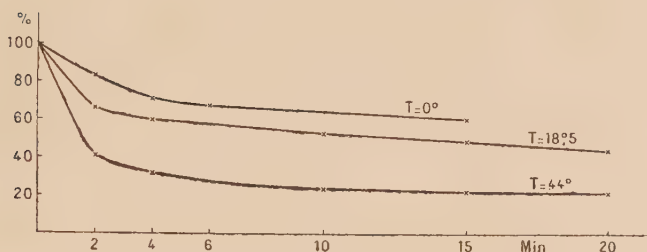
 $b(0,0372 \text{ IK} + 0,0190 \text{ I} + 0,0752 \text{ NO}_3\text{Ag})$


Temps en minutes	Pourcentage de IOH trouvé		
	$b = 1$	$b = 0,2$	$b = 0,1$
1	11	—	—
2	3	11	34
4	0	8	26
6	3	5	18
10	—	3	16
12	0	—	—
Température = 14°			

L'influence de la dilution est très grande : dans le cas des solutions aqueuses au bout de 10 minutes, il reste encore 87 o/o de l'acide hypoiodeux pour $b = 1$ mais seulement 38 o/o pour une concentration dix fois moindre. Dans tous les cas, l'évolution est beaucoup plus rapide que celle de l'eau de chlore.

C. — Influence de la température.

TABLEAU XI

0,00112 I + 0,0075 NO³Ag

Temps en minutes	Pourcentage en IOH trouvé		
	T = 0°	T = 18.5	T = 44°
2	84	66	40
4	71	60	31
6	67	—	—
10	—	53	22
15	60	49	22
20	—	44	22

Une élévation de température accélère sensiblement la réaction.

*
..*

Notre étude nous a donc permis de constater deux étapes dans l'action de l'azotate d'argent sur l'iode en solution dans l'eau pure ou dans l'eau additionnée d'iodure (iodure d'amidon, solution iodo-iodurée).

La première étape est instantanée et semble pouvoir être représentée par la réaction globale :



tandis que la seconde, de vitesse mesurable, influencée par la quantité d'azotate d'argent, par la dilution, par la température, aboutit dans le cas d'un excès d'azotate d'argent, à l'équation classique :



avec précipitation complète de l'iode : 5/6 à l'état d'iodure d'argent, 1/6 à l'état d'iodate d'argent.

La précipitation de l'iodate d'argent n'est d'ailleurs complète que si l'excès d'azotate d'argent est suffisant. Nous avons vérifié, en effet, que si l'on ajoute à une solution iodée une molécule d'azotate d'argent par atome d'iode libre, le précipité, après réaction complète, contient bien de l'iodate mais le liquide clair surnageant retient encore des ions IO^3- qu'on peut mettre en évidence par leurs propriétés oxydantes. La solubilité de l'iodate d'argent est en effet beaucoup plus grande que celle de l'iodure d'argent.

Si au contraire, on ajoute, à une solution d'iode, seulement 5/6 de molécule d'azotate d'argent par atome d'iode présent, on aboutit à la formation d'acide iodique suivant la formule :



ainsi que Fleury et Courtois l'ont vérifié expérimentalement après Senderens, et conformément aux solubilités relatives de l'iodure et de l'iodate d'argent.

..

Il est intéressant de remarquer que le passage est possible dans les deux sens entre les deux états différents obtenus suivant que l'on a mis en jeu plus ou moins d'azotate d'argent.

En effet, si la quantité d'azotate d'argent a été trop faible pour aboutir à la formation d'iodate, on obtient la précipita-

tion de l'acide iodique par une simple addition d'azotate d'argent :



D'autre part, si l'on a obtenu primitivement la formation d'iodate d'argent, une nouvelle addition d'iode permet de retrouver l'acide iodique.

Naquet ⁽¹⁾, ainsi que nous l'avons déjà signalé dans notre historique, avait remarqué dès 1860, cette formation d'acide iodique par action de l'iode sur l'iodate d'argent. Plus tard, en 1869, Kämmerer utilise cette action de l'iode pour préparer de l'acide iodique tout à fait pur ⁽²⁾.

Notons d'abord que cette dernière réaction



n'est pas une double décomposition. Elle aboutit, après avoir consommé une seconde quantité d'iode égale à la première, à la formation d'un nombre de molécules d'acide iodique égale aux 6/5 de celui des molécules d'iodate d'argent présentes.

De plus, ainsi que nous l'établirons plus loin, cette action de l'iode sur l'iodate d'argent est, tout comme l'action de l'iode sur l'azotate d'argent et malgré la faible solubilité de l'iodate, une réaction en deux étapes qui se fait par l'intermédiaire de l'équilibre d'hydrolyse. Nous reviendrons sur le mécanisme de cette réaction dans la dernière partie de notre travail où nous étudierons l'action de l'iode sur les sels insolubles d'argent en suspension dans l'eau.

⁽¹⁾ NAQUET, *Bull. Soc. Chim.* [2], 1 (1860), 126

⁽²⁾ KÄMMERER, *Pogg. Ann.*, 138 (1869), 390.

CHAPITRE III

Dosages utilisant l'action de l'iode sur l'azotate d'argent.

Après cette étude systématique de l'action de l'iode en solution sur l'azotate d'argent, nous nous proposons de préciser maintenant le mécanisme des divers dosages préconisés par les différents auteurs dont nous avons rappelé les travaux.

Toutes ces méthodes peuvent se ramener à deux principales : verser dans une solution iodo-iodurée une solution argentique jusqu'à décoloration de l'empois d'amidon, ou réciproquement, verser dans une solution argentique, une solution iodo-iodurée jusqu'à virage au bleu de l'empois. L'iodure d'amidon utilisé par Pisani et Andrews rentre dans ce schéma puisque nous avons vérifié qu'une telle liqueur se comporte vis-à-vis de l'azotate d'argent comme une liqueur contenant, à côté d'ions I^- , de l'iode libre.

∴

A. — La solution iodo-iodurée est versée dans la solution argentique.

Etudions d'abord le mode opératoire de Prikladowsky et Apollonow.

Ces deux auteurs, pour doser l'azotate d'argent, versent une solution iodo-iodurée dans l'échantillon, additionné

d'empois d'amidon. Admettant les équations d'hydrolyse de l'iode :



les deux savants russes représentent la réaction produite dans ce procédé par l'équation :



« Mais, ajoutent-ils aussitôt, comme la solubilité de l'iodate d'argent, est plusieurs milliers de fois plus grande que celle de l'iodure d'argent, l'excédent d'iodure de potassium entre en double décomposition avec l'iodate d'argent avec formation d'iodure d'argent et d'iodate de potassium ». « Par suite, tout l'argent de l'azotate d'argent est finalement précipité à l'état d'iodure d'argent et dans la solution se rassemble l'iodate de potassium. Le premier excès de la solution d'iode dans l'iodure de potassium, en milieu acide donne par formation d'iode libre, une coloration bleue au liquide ».

On peut supposer que les auteurs représentent simplement dans la réaction globale (4), le fait qualitatif que l'iodure de potassium passe à l'état d'iodure d'argent, tandis que les acides iodhydrique et iodique, provenant de l'hydrolyse de l'iode (réactions 1 et 2) se transforment parallèlement en sels d'argent. Cette équation totale ne nous paraît pas impliquer, ainsi que Fleury et Courtois semblent l'avoir interprété ⁽¹⁾, un rapport entre les proportions respectives d'iodure, d'acides iodhydrique et iodique, elle indiquerait seulement que tout se passe en fait comme si l'azotate d'argent agissait sur un mélange de ces trois corps.

Le mémoire de Prikladowsky et Apollonow, semble confirmer notre hypothèse : la liqueur iodo-iodurée utilisée est préparée en dissolvant 0,2 g. d'iode dans un « excès d'iodure de potassium, par exemple 0,73g. ». Le titre de la

(1) FLEURY et COURTOIS, *Bull. Soc. Chim.* [4], 49 (1931), 860.

liqueur ainsi obtenue est ensuite déterminé grâce à une liqueur d'azotate d'argent N/100 et les auteurs n'indiquent aucune relation entre les résultats ainsi trouvés (qu'ils ne donnent d'ailleurs pas) et les quantités d'iode et d'iodure réellement introduites dans la liqueur.

Cette équation nous paraît cependant, même avec cette restriction, ne pas pouvoir représenter les réactions utilisées dans ce procédé de dosage. Elle suppose, en effet, une transformation immédiate de l'iode en acides iodhydrique et iodique; alors que nous avons vérifié expérimentalement au cours de notre travail, que cette transformation est lente et se fait par étapes.

Nous retrouvons la conception des savants russes à la base de la théorie de Fleury et Courtois, au moins dans le cas où l'on verse la solution iodo-iodurée dans la solution d'azotate d'argent. Mais les deux auteurs observent préalablement que « le volume de la solution iodo-iodurée nécessaire pour
« provoquer l'apparition de la coloration bleue, dépend en
« plus de la concentration en iodure, de celle de l'iode et
« du temps employé pour ajouter la solution. Le volume
« utilisé, est d'autant plus petit, toutes choses égales
« d'ailleurs, que la concentration en iode est plus marquée
« et la durée d'affusion plus prolongée. » De plus, avant le virage, ajoutent-ils : « la liqueur devient brun rougeâtre par
« suite de la présence d'iode libre que l'on peut facilement
« reconnaître par extraction au chloroforme; malgré cette
« présence, l'amidon ne se colore pas ».

Toutes ces observations concordent avec les nôtres, mais voyons maintenant comment les auteurs répondent à la question : « Par quel mécanisme, l'iode intervient-il dans la
« réaction ci-dessus ? » puisque « une partie de l'iode entre
« en réaction » et que « cette partie est variable très
« nettement avec la concentration en iode et avec la vitesse
« d'affusion ».

Fleury et Courtois étudient d'abord l'action de l'iode en

solution iodurée sur l'azotate d'argent. Pour cela, ils mettent dans un flacon bouché à l'émeri, 20 cm³ d'une solution décimale d'azotate d'argent et 9,7 cm³ d'une solution iodo-iodurée dont « 10 cm³ correspondent à 12,2 cm³ d'iodure « décimale et 10 cm³ d'iode décimale ». Au bout de 24 heures de repos, ils constatent que les 5/6 de l'iode libre sont passés à l'état d'iodure d'argent tandis que le dernier sixième est retrouvé à l'état d'acide iodique dans le liquide. « L'iode est donc transformé, partie en acide iodhydrique « bloqué sous forme d'iodure d'argent et partie en acide « iodique selon la réaction :



Signalons tout de suite que les auteurs utilisent dans l'expérience ci-dessus, une quantité d'azotate d'argent telle que la formation d'iodate d'argent est impossible : le mélange étudié contient à peu près exactement 5 molécules seulement d'azotate d'argent pour 6 atomes d'iode présents. De plus, les auteurs attendent 24 heures pour effectuer le dosage du mélange. Au bout de ce temps, l'équilibre stable a eu la possibilité de s'établir; l'acide hypoiodéux qui a pu se former dans l'action de l'iode sur l'azotate d'argent, a eu le temps de se transformer en acides iodique et iodhydrique.

Ayant ainsi vérifié que l'action de l'iode sur l'azotate d'argent peut être représentée par l'équation totale :



Fleury et Courtois continuent : « Comme nous venons de le « montrer, lorsqu'on verse une solution contenant, à côté de « l'iodure, de l'iode métalloïdique, dans une solution de « nitrate d'argent, un sixième de l'iode métalloïdique qui « disparaît passe à l'état d'acide iodique (les 5 autres « sixièmes donnant de l'iodure d'argent). Si l'on continue « l'affusion de la liqueur iodo-iodurée, la coloration bleue « de l'empois ne se produit pas à ce moment, bien que *tout* « l'argent ait été précipité et que le milieu, comme

« l'expérience le révèle, contienne de l'iode. C'est, en effet, « que l'iodure, introduit par la liqueur et indispensable « pour faire apparaître la coloration bleue, est aussitôt « décomposé par l'acide iodique ». En milieu acide, on a en effet :



« Il semble donc, continuent les auteurs, que, avant que « le virage ne se produise, il faille ajouter une quantité d'io- « dure suffisante pour détruire tout l'acide iodique, amenant « ainsi la régénération d'une quantité d'iode métalloïdique « exactement équivalente à celle qui disparut d'abord sous « forme d'iodure d'argent et d'acide iodique, c'est-à-dire que « tout devrait se passer comme si l'iode métalloïdique n'in- « tervenait pas dans la réaction. *Or l'expérience prouve « qu'il n'en est rien* ».

Pour expliquer cette divergence entre leurs considérations théoriques et l'expérience, Fleury et Courtois poursuivent : « Il faut donc admettre que le virage puisse se produire « avant que tout l'iode n'ait été régénéré, et par conséquent « avant que la décomposition de l'acide iodique ne soit « complète. Comme il paraît démontré que la coloration « bleue du complexe iode-amidon n'apparaît qu'en présence « d'iodure, on est amené à conclure que dans certaines con- « ditions, même en milieu acide, l'acide iodhydrique et « l'acide iodique peuvent coexister dans une même solution « sans réagir ou en ne réagissant qu'avec une vitesse prati- « quement nulle ».

C'est ce que ces auteurs ont vérifié expérimentalement ; et ils expliquent ainsi que « la coloration bleue puisse apparai- « tre d'une façon pratiquement stable bien qu'il subsiste « encore de l'acide iodique dans la solution ».

Cette théorie sur le mécanisme de la réaction produite par l'affusion d'une solution iodo-iodurée dans une solution d'azotate d'argent nous semble incomplète. Elle suppose, en effet que l'action de l'iode sur l'azotate d'argent peut être

considérée comme ayant lieu par l'intermédiaire de la réaction :



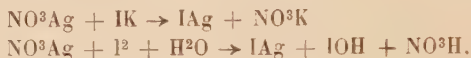
supposée instantanée et accompagnée de la précipitation de l'acide iodhydrique à l'état d'iodure d'argent.

Or, on peut vérifier très facilement que, dès le début de l'affusion d'une solution iodo-iodurée dans une solution argentique, la solution obtenue présente des propriétés oxydantes plus énergiques que celles de l'acide iodique et que le précipité formé, contient, à côté de l'iodure d'argent, de l'iodate d'argent. En effet, si l'on filtre une prise d'essai d'azotate d'argent additionnée de quelques gouttes seulement d'une solution iodo-iodurée, le filtrat neutralisé par du bicarbonate de sodium, puis additionné d'iodure de potassium, met en liberté de l'iode, prouvant bien ainsi, même dans ces conditions particulières, l'existence intermédiaire d'un composé oxydant moins stable que l'iodate. D'autre part, le précipité jaune clair, lavé et repris par l'eau ne donne aucune réaction par addition d'iodure de potassium mais colore en bleu l'empois d'amidon aussitôt qu'on acidule le mélange; le radical IO^3- existe donc bien dans le précipité.

Il nous semble ainsi démontré que, même en présence d'un très grand excès d'azotate d'argent et dans les conditions du dosage étudié, l'action de l'iode sur l'azotate d'argent se fait bien par l'intermédiaire de l'eau, avec formation transitoire d'un composé oxygéné de l'iode moins stable que l'acide iodique, vraisemblablement l'acide hypoiodeux qui, en se décomposant ensuite donne bien naissance, mais seulement en deuxième étape, à un mélange d'acides iodhydrique et iodique. Il est important de remarquer qu'en présence d'un excès d'azotate d'argent, l'acide iodhydrique ne précipite pas seul, l'acide iodique passe aussi à l'état de sel d'argent.

Dans ces conditions, voici comment nous concevons le mécanisme de cette réaction. Les premières gouttes de solution iodo-iodurée qui arrivent dans la liqueur argentique

réagissent de la façon suivante : l'iodure de potassium passe à l'état d'iodure d'argent en provoquant la précipitation de l'iode en brun-rouge avant de disparaître par l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse :



Mais, le mélange contenant un grand excès d'azotate d'argent, l'acide hypoiodeux ainsi apparu se transforme très rapidement en acides iodique et iodhydrique qui précipitent tous les deux à l'état de sels d'argent. Nos courbes montrent, en effet, que dans des conditions de concentration analogue à celles du dosage, en présence de deux molécules seulement d'azotate d'argent pour un atome d'iode, 19/20 de l'acide hypoiodeux formé ont déjà disparu au bout d'une minute. Si l'on continue alors l'affusion de la liqueur iodo-iodurée, les nouvelles gouttes de solution arrivent dans un mélange contenant, outre l'azotate d'argent en excès et l'iodure d'argent déjà formé, de l'iodate d'argent et de l'acide hypoiodeux. L'iodure de potassium de la solution iodo-iodurée se trouve donc en présence non seulement d'azotate d'argent qui peut le précipiter directement, mais aussi en présence d'acide hypoiodeux avec lequel il peut donner la réaction :

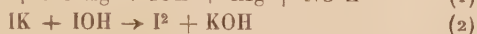


Et cette dernière réaction se produit bien ; on peut le vérifier en ajoutant de l'iodure de potassium pur à un échantillon d'azotate d'argent déjà additionné de quelques gouttes de solution iodo-iodurée et d'empois d'amidon. On observe, à l'arrivée de chaque goutte de la solution iodurée, cependant privée d'iode, une coloration bleue, fugace mais très nette, manifestant l'existence momentanée d'iode libre.

Donc, si pour les premières gouttes d'une solution iodo-iodurée arrivant dans l'azotate d'argent, les réactions sont simples et correspondent au schéma que nous avons indiqué, l'action des gouttes suivantes de solution iodo-iodurée est

beaucoup plus complexe. Vraisemblablement, une partie de l'iodure de potassium de cette solution réagit directement sur l'azotate d'argent tandis que l'autre réagit d'abord sur l'acide hypoiodeux en libérant de l'iode suivant l'équation ci-dessus (1). L'iode provenant de cette dernière réaction ainsi que l'iode métalloïdique amené libre par la solution iodo-iodurée réagissent ensuite de leur côté sur l'azotate d'argent, toujours par l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse, et suivant le même mécanisme.

En définitive, il semblerait que l'iodure consomme bien de l'azotate d'argent tandis que l'iode libre de la solution n'en consomme que momentanément. En effet, si on admet les deux réactions suivantes :



on voit que l'iode entré en réaction, suivant la première équation, se trouve totalement régénéré par la seconde. Donc, si l'empois d'amidon ne vire au bleu qu'en présence d'ions I^- , ce qui semble vérifié pour des solutions suffisamment concentrées, cet empois ne pourra se colorer qu'après la disparition complète de l'acide hypoiodeux. Nous retrouvons ainsi, quoique par un raisonnement différent, la conclusion de Fleury et Courtois : « Tout devrait se passer comme si l'iode n'entrait pas en réaction ».

En fait, l'expérience le montre indubitablement, l'iode intervient pratiquement et modifie le moment du virage. Nous croyons que cette influence est due à la formation d'iodate d'argent, corps que nous avons pu observer dès le début de la réaction et que nous retrouvons encore au moment du virage. Cette présence d'iodate d'argent dans la solution au moment du virage, peut paraître anormale théoriquement si l'on pense que l'iode réagit avec l'iodate d'argent en régénérant l'acide iodique. Elle est cependant un fait expérimental qui nous paraît pouvoir s'expliquer par la remarque que

la réaction iode-iodate d'argent est dans les conditions présentes, une réaction en milieu hétérogène : l'iodate est solide et l'iode en partie précipité puisque l'iodure qui lui sert de solvant est détruit aussitôt qu'il arrive dans le mélange. Nous avons en effet vérifié expérimentalement que le précipité obtenu par action d'une solution iodo-iodurée en excès sur un échantillon d'azotate d'argent, filtré, lavé et repris par l'eau, additionné de quelques gouttes d'une solution alcoolique d'iode, exempte d'iodure, est bien capable d'absorber cet iode, mais seulement par agitation très énergique.

En résumé, l'affusion d'une solution iodo-iodurée dans une solution d'azotate d'argent, semble donner lieu au début à la précipitation de l'iodure de potassium à l'état d'iodure d'argent tandis que l'iode réagit de son côté en donnant un nombre égal de molécules d'acide hypoiodeux et d'iodure d'argent. Quand la réaction est amorcée, l'iodure de potassium entre en réaction avec l'acide hypoiodeux déjà formé et régénère complètement l'iode qui a servi à l'engendrer. Grâce à ce cycle, tout l'iode primitivement libre se trouve régénéré, sauf une quantité variable qui résulte de la transformation de l'acide hypoiodeux en iodure et iodate d'argent, cet iodate ne réagissant plus que partiellement pour régénérer l'iode primitif.

Cette hypothèse sur le mécanisme de la réaction nous semble rendre assez bien compte de l'influence de la vitesse d'affusion et de la quantité d'iode présent dans la liqueur iodo-iodurée. La proportion d'acide hypoiodeux transformée en acide iodique et iodate croît avec le temps et la concentration ; par suite, la quantité d'iode qui peut être libérée grâce à l'intermédiaire de l'acide hypoiodeux est d'autant plus faible que la quantité d'iodate d'argent formé a été plus grande.

Remarquons qu'à la fin de la réaction, au moment où il n'y a plus d'azotate d'argent libre, il est vraisemblable

qu'une certaine quantité d'acide iodique libre peut se former, par transformation de l'acide hypoiodeux, acide iodique pour lequel la théorie de Fleury et Courtois s'applique sans doute. Mais cette quantité doit être faible car en l'absence d'azotate d'argent, la transformation de l'acide hypoiodeux est relativement lente, ainsi que le montre notre étude.

Conclusion. — En pratique, un dosage utilisant l'affusion d'une solution iodo-iodurée dans une solution argentique ne peut être utilisé puisque les résultats obtenus dépendent non seulement des titres en iode et iodure de la solution employée, mais aussi du temps que dure l'affusion.

On ne peut établir de comparaison qu'entre des dosages d'échantillons argentiques presque identiques, effectués à l'aide d'une même solution iodo-iodurée. Cependant, les résultats seront d'autant meilleurs et moins dépendants du temps, qu'on utilisera des solutions plus diluées.

C'est pourquoi la méthode de Pisani à l'iodure d'amidon peut donner de meilleurs résultats malgré qu'on puisse lui faire les mêmes griefs qu'à la méthode de Prikladowsky avec laquelle elle se confond théoriquement. Mais les solutions d'iodure d'amidon ayant toujours une faible teneur en ions I^- comme en iode libre la quantité d'iodate d'argent qui prend naissance est proportionnellement très petite ; de plus, les résultats sont pratiquement plus précis. Pisani fait remarquer qu'une erreur de $0,5 \text{ cm}^3$ a peu d'importance « à cause de la faiblesse de la liqueur d'iode cela ne correspond qu'à $0,0001 \text{ g. d'argent}$ », soit à $0,00003 \text{ g. de chlore}$.

Remarque. — Pour les solutions aqueuses d'iode, privées d'iodure, le mécanisme de la réaction obtenue en les versant dans une solution argentique est plus simple. L'acide hypoiodeux formé ne peut plus régénérer d'iode en l'absence d'iodure de potassium, il ne peut que se transformer en acides iodique et iodhydrique.

On a d'abord la réaction :



puis partiellement :



C'est pourquoi la quantité d'iode versée reste plus petite que le double du nombre de molécules d'azotate d'argent présentes dans l'échantillon dosé ; l'acide hypoiodieux produit dans la première réaction ne consomme pas d'iode tandis que les acides iodhydrique et iodique provenant de sa décomposition en immobilisent pour passer à l'état d'iodure et d'iodate.

Voici à titre d'exemple, les résultats obtenus avec une eau d'iode de titre atomique 0,00125 et une solution d'azotate d'argent N/100. Vingt cm³ de cette eau d'iode additionnés d'empois exigeaient 1,2 cm³ de la solution argentique pour être décolorés, soit deux atomes d'iode pour une molécule d'azotate d'argent, tandis que 1 cm³ 2 de la solution d'azotate d'argent, pour être colorés en bleu, ont donné les résultats suivants :

Durée de l'affusion	Quantité d'eau d'iode en cm ³
1 min.	17,5
2 min.	17,4
5 min.	17,3

Ce qui correspond à un nombre d'atomes d'iode égal à environ 44 o/o du double des molécules d'azotate d'argent.

B. — La solution argentique est versée dans la solution iodo-iodurée.

Dans ces nouvelles conditions, Fleury et Courtois écrivent :
 « Dans nos expériences, l'iode n'intervient d'une façon
 « importante que lorsqu'il est en quantité comparable (en
 « molécules) à celle de l'iodure, pour des quantités dix fois

« plus faibles, son influence est nulle en solution centinor-
« male et peu marquée pour les solutions décimales. »

Cependant, les résultats expérimentaux relatés sont les
suivants, dans le cas d'une solution décimale :

« *Expérience n° 2.*

« Solution décimale de IK.	5,00 cm ³
« Iode dissous dans la solution	variable
« Solution d'amidon sol. à 10/0.	2 cm ³
« Acide nitrique (D = 1,33)	0,20 cm ³
« Iode métalloïdique introduit « exprimé en cm ³ d'iode 0,1.N	« Volumes, en cm ³ de la solution « de nitrate d'Ag (Vol. théor. 5,07)
« 4,12 »	« 8,2 »
« 2,06 »	« 6,10 »
« 0,82 »	« 5,55 »
« 0,412 »	« 5,19 »
« 0,206 »	« 5,15 »
« 0,041 »	« 5,07 »
« 0,004 »	« 5,07 »

Les quantités d'azotate d'argent ainsi versées montrent
que l'iode a une influence marquée qui est fonction de la
quantité présente et devient faible et même négligeable, ce
qui est naturel, pour des traces d'iode libre. Ces résultats
que nous venons de rapporter corroborent d'ailleurs nos
propres résultats, si l'on tient compte du fait que les virages
sont difficiles à apprécier. En effet, si l'on ajoute à 5,07 cm³
quantité d'azotate d'argent théorique correspondant à
l'iodure de potassium présent dans chaque échantillon, la
moitié du nombre de centimètres cubes d'iode N/10 ajoutés,
c'est-à-dire une quantité d'azotate d'argent correspondant à
la moitié des atomes d'iode présents, on obtient le parallé-
lisme suivant :

5,07 + 2,06 = 7,13	au lieu de 8,2	nombre trouvé
5,07 + 1,03 = 6,1	—	6,1 —
5,07 + 0,41 = 5,48	—	5,55 —
5,07 + 0,206 = 5,276	—	5,19 —
5,07 + 0,103 = 5,173	—	5,15 —
5,07 + 0,02 = 5,09	—	5,07 —
5,07 + 0,002 = 5,072	—	5,07 —

Dans le cas de solutions centinormales, Fleury et Courtois ne donnent que les trois résultats du tableau suivant :

Expérience n° 1.

« Chaque expérience était constituée par :	
« Solution centinormale de IK	2,0 cm ³
« Iode dissous dans la solution	variable
« Solution d'amidon sol. à 10/0.	1,0 cm ³
« Acide sulfurique à 20 0/0 en vol.	0,1 cm ³ »
« Volume, en cm ³ de la solution	
« Iode métalloïdique introduit	« de sulfate d'Ag
« exprimé en cm ³ d'iode 0,01 N	(Vol. théor. à utiliser 1,93)
—	—
« 1,650 »	« 1,91 »
« 0,165 »	« 1,93-1,94 »
« 0,016 »	« 1,93 »

Nos expériences personnelles ont été faites avec des solutions d'azotate d'argent, qui, d'ailleurs, agit comme le sulfate ; Fleury et Courtois ont eux-mêmes trouvé des résultats identiques avec les deux sels d'argent.

Or, les résultats de nos expériences cités plus haut ⁽¹⁾ mettent très nettement en évidence l'influence de la présence d'iode dans les échantillons d'iodure à titrer, influence que nous avons expliqué par la réaction de l'iode sur l'azotate d'argent par l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse. Il ne nous paraît pas possible de négliger cette action.

Nous rappellerons seulement que dans ces conditions de dilution (solutions environ centinormales) on peut obtenir un dosage complet des solutions iodo-iodurées en combinant les résultats obtenus par le titrate à l'azotate d'argent et ceux donnés par l'anhydride arsénieux. Inversement des échantillons d'argent pourront être dosés par une liqueur iodo-iodurée, convenablement diluée, à condition de s'astreindre à verser la solution argentique dans la solution iodée. Les résultats obtenus sont dans ce cas assez indépendants de la

⁽¹⁾ p. 25,

durée d'affusion pour pouvoir être considérés comme constants.

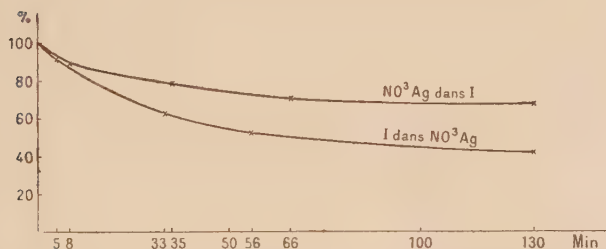
Pour préciser cette importance de l'ordre suivi, nous avons réalisé les deux séries d'expériences suivantes.

Dans une première série, des prises d'essai de 2 cm^3 d'une solution iodo-iodurée $\text{IK } 0,186\text{ N}$; $1\text{ } 0,098\text{ N}$, diluées de 50 cm^3 d'eau distillée étaient additionnées, à l'aide d'une burette graduée, de 6 cm^3 d'une liqueur d'azotate d'argent $0,095\text{ N}$; et cela en des temps variables.

Inversement, dans une deuxième série, 6 cm^3 de la même solution argentique, dilués de 50 cm^3 d'eau, étaient additionnés de 2 cm^3 de la même solution iodée.

Dans les deux cas, on versait immédiatement le mélange obtenu et qui ne contenait pas d'iode libre, dans 5 cm^3 d'une solution d'anhydride arsénieux $\text{N}/10$, additionnés de bicarbonate de sodium; l'excès d'anhydride était ensuite dosé en retour par une liqueur titrée d'iode.

TABLEAU XII



1 ^{re} série NO ³ Ag versé dans l'iode		2 ^e série Iode versé dans NO ³ Ag	
Temps de l'affusion en sec.	Pourcentage de IOH trouvé	Durée de l'affusion en sec.	Pourcentage de IOH trouvé
8	89	5	92
35	79	33	63
66	70	56	52
130	68	132	42

Les proportions d'acide hypoiodeux présent dans les deux séries sont donc très différentes malgré qu'en finale on ait ajouté la même quantité d'azotate d'argent; mais dans la deuxième hypothèse, l'iode se trouve, dès le début, en présence d'un excès d'azotate d'argent, ce qui accélère la transformation de l'acide hypoiodeux en iodate et iodure d'argent.

C. — Conditions de dosage.

L'ensemble de notre étude sur le mécanisme des réactions obtenues en versant une solution iodo-iodurée dans une solution argentique ou réciproquement nous permet de conclure que pour le dosage précis d'une solution argentique par iodométrie, il est préférable d'utiliser une solution d'iodure de potassium pur additionné seulement d'une goutte d'une solution alcoolique d'iode et dans laquelle on verse progressivement la solution argentique.

Nous retrouvons ainsi la conclusion pratique de Fleury et Courtois. Mais si, dans ces conditions, on obtient un dosage très précis, son extrême sensibilité nous semble surtout provenir de la très grande sensibilité de l'empois d'amidon par rapport à l'iode métalloïdique, beaucoup plus que de la nécessité de la présence d'ions I^- pour que l'empois d'amidon reste bleu.

En effet, l'azotate d'argent s'attaque bien d'abord à l'iodure de potassium sans toucher à l'iode ainsi que nous l'avons observé au cours de notre étude théorique; mais si l'on soutient qu'une fois les ions I^- ainsi disparus, l'empois d'amidon se décolore, il faut admettre qu'en solutions diluées ces ions I^- se reforment très facilement aux dépens de l'iode métalloïdique puisque nous avons vérifié qu'une trop grande quantité d'iode ajouté comme réactif retarde le moment du virage.

L'iode libre ajouté consommant ainsi de l'azotate d'argent

avant le virage de l'empois, il nous semble beaucoup plus justifié d'expliquer le virage obtenu dans les conditions du dosage par la disparition chimique de l'iode métalloïdique servant d'indicateur :



La quantité d'iode ajoutée étant très faible, une goutte de la solution d'azotate d'argent suffit pour la détruire, entraînant certainement, cette fois, le virage de l'empois par disparition de l'iode libre. Et si, après ce virage, l'addition d'une goutte d'iodure de potassium fait réapparaître la coloration bleue, ceci nous paraît s'expliquer par la réaction de cet iodure avec l'acide hypoiodeux formé au moment du virage.



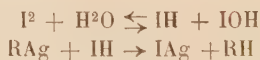
Donc, pour être certain que dans le dosage d'une solution d'iodure par une solution argentique la goutte d'iode ajoutée comme réactif n'influe pas sur le résultat du dosage, il suffit de vérifier, au préalable, que cette goutte d'iode additionnée d'empois est décolorée par une goutte de la solution argentique utilisée pour le dosage. On évite ainsi l'action lente et progressive de l'iode sur l'azotate d'argent, qui, même dans le cas où l'on verse une solution argentique dans une solution iodo-iodurée, peut amener des erreurs.

SECONDE PARTIE

ÉTUDE GÉNÉRALE DE L'ACTION DE L'IODE SUR LES SELS D'ARGENT

Après avoir étudié l'action de l'iode sur l'azotate d'argent, nous avons voulu élargir le problème et envisager l'action de l'iode sur d'autres sels d'argent.

Nous avons vu que l'iode en solution aqueuse réagit sur l'azotate d'argent par l'intermédiaire de sa réaction d'hydrolyse ; il nous a donc semblé *a priori* que l'action de l'iode sur les sels d'argent pouvait avoir, en général, le même mécanisme : une première étape représentée par les équations :



suivie, dans une deuxième étape, de la décomposition de l'acide hypoiodeux formé dans la première.

C'est cette hypothèse que nous avons voulu soumettre à une étude expérimentale, en même temps que nous avons essayé de déterminer le rôle de l'anion du sel d'argent utilisé.

HISTORIQUE

L'action de l'iode sur les solutions aqueuses d'argent, autres que l'azotate, n'est guère signalée dans la littérature chimique, vraisemblablement à cause du manque d'applications pratiques de ces études. Un certain nombre d'auteurs,

cependant ont envisagé l'action de l'iode sur les sels d'argent d'acides oxygénés tant organiques que minéraux, tandis que d'autres s'attachaient à l'action de l'iode sur les sels halogénés.

Iode et sels d'argent oxygénés

Rappelons d'abord les travaux déjà cités de Naquet (1860) et Kämmerer (1869) sur l'iode et l'iodate d'argent.

Birnbaum et Gaier ⁽¹⁾, en 1881, étudient l'action de l'iode sur les sels d'argent des acides oxalique, malonique, succinique, malique, fumarique, maléique et tartrique. Ces auteurs opèrent par voie sèche et à haute température, sans toutefois atteindre le rouge.

L'année suivante, en 1882, Birnbaum et Reinherz ⁽²⁾ entreprennent cette fois l'étude de l'iode et des sels d'argent des acides benzoïque, salicylique et phtalique, mais toujours par voie sèche.

Récemment, en avril 1933, Ch. Prévost ⁽³⁾ a repris l'étude de l'action de l'iode sur le benzoate d'argent. D'après cet auteur, « une solution benzénique d'iode réagit sur le benzoate d'argent sec en suspension dans le benzène selon l'équation quantitative :



Le complexe ainsi formé est un solide blanc, très instable, possédant un puissant pouvoir oxydant ; en particulier, « il libère quantitativement à froid et en solution neutre l'iode de l'iodure de potassium selon l'équation :



« L'eau le détruit lentement à froid, rapidement à l'ébullition, avec formation d'acide benzoïque, d'iodure d'argent et d'oxygène ; ce dernier n'est pas libéré immédiate-

(1) BIRNBAUM et GAIER, *Ber. d. Chem. Gesells.* **13** (1881), 1270.

(2) BIRNBAUM et REINHERZ, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **15** (1882), 639.

(3) PRÉVOST, *C. R. Ac. Sc*, **196** (1933), 1129.

« ment à l'état moléculaire ; car la liqueur reste longtemps « oxydante vis-à-vis de l'iodure de potassium. »

En décembre 1933, ce même auteur ⁽¹⁾, cherchant à préciser le mécanisme de cette action de l'iode sur le benzoate d'argent, écrit : Cette « réaction n'est spécifique ni de l'ion « benzoxyle, ni de l'iode qui peut être remplacé par le « brome ». En particulier, « en remplaçant le benzoate par « l'acétate, on retrouve des résultats qualitativement très « voisins ». D'une façon générale, on a :



D'autre part, en chimie minérale, en 1904, Neelmeier ⁽²⁾ avait signalé que l'iode, dissous dans un solvant non aqueux, le tétrachlorure de carbone, réagit quantitativement sur le nitrite d'argent à froid, en donnant du peroxyde d'azote :



Enfin, pour terminer cette revue de l'action de l'iode sur les sels d'argent des oxacides, rappelons ici que Fleury et Courtois ⁽³⁾ ont signalé dans leur étude déjà citée sur les dosages iodométriques de l'argent que le sulfate se comportait comme le nitrate d'argent.

Iode et sels d'argent halogénés

L'étude des déplacements réciproques des halogènes a fait l'objet de nombreux travaux de Berthelot ⁽⁴⁾, désireux d'y trouver de nouvelles applications du principe du travail maximum.

En 1879, dans son *Essai de mécanique chimique*, il énonçait ainsi ce principe : « Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers

⁽¹⁾ PRÉVOST, *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 1661.

⁽²⁾ NEELMEIER, *Ber. d. Chem. Gesells.*, **37** (1904) 1386.

⁽³⁾ FLEURY et COURTOIS, *Bull. Soc. Chim.*, [4], **49** (1931), 869.

⁽⁴⁾ BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique*, **1**, 29.

« la production du corps ou du système de corps qui dégage
 « le plus de chaleur », et, il ajoutait : « la prévision des
 « phénomènes chimiques se trouve ramenée par ce principe
 « à la notion purement physique et mécanique du travail
 « maximum accompli par les actions moléculaires. »

Voyons maintenant comment ce savant chimiste conçoit et explique le déplacement des halogènes unis à l'argent. On a bien, en effet, d'après ses propres travaux ⁽¹⁾ :

« HCl étendu + AgO dégage + 20,9 calories
 « HBr étendu + AgO dégage d'abord + 22,3 puis + 25,6 cal.
 « HI étendu + AgO dégage d'abord + 26,5 puis + 32,1 cal. »

ce qui explique, comme il l'écrit lui-même, que « le déplacement de l'acide chlorhydrique uni à l'oxyde d'argent
 « par les acides bromhydrique, iodhydrique, libres ou combinés avec les alcalis, s'effectue facilement et d'une
 « manière prépondérante en raison de la prépondérance
 « thermique des derniers acides ».

Mais, d'autre part, toujours d'après les travaux de l'auteur, les chaleurs de formation des chlorure, bromure, et iodure d'argent sont les suivantes :

« $\text{Ag} + \text{Cl} = \text{AgCl}$ amorphe ou cristallisé + 29,2 cal.
 « $\text{Ag} + \text{Br}$ liquide = AgBr cristallisé + 23,7 cal.
 « $\text{Ag} + \text{I}$ solide = AgI cristallisé + 14,3 cal. »

ce qui semble exclure la possibilité d'une réaction de l'iode ou du brome sur le chlorure d'argent.

Il semble donc que, théoriquement, le chlorure d'argent peut être attaqué par les acides halogénés iodhydrique et bromhydrique mais que les halogènes libres, l'iode et le brome, ne devraient pas pouvoir le détruire. En 1880, Berthelot lui-même écrit à ce propos ⁽²⁾ : « On sait que le chlore
 « déplace l'iode et le brome » et « que tous ces déplacements
 « sont conformes à la théorie thermique »... « Les déplacements

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Bull Soc Chim.*, **39** (1883), 21.

⁽²⁾ BERTHELOT, *Ann. de Ch. et de Ph.* [5], **21** (1880), 380.

« ments inverses ne sauraient être exécutés dans les mêmes conditions. Cependant, ils pourraient le devenir dans des conditions spéciales, soit à cause de la dissociation des composés primitifs », « soit par suite de la formation des composés secondaires, tels que le chlorure et le bromure d'iode ». Pour que de telles transformations soient possibles, en effet, « il faut et il suffit », ajoute-t-il, « que la formation des composés secondaires dégage une quantité de chaleur supérieure à la chaleur absorbée par la substitution directe dans les composés du premier ordre ».

Malgré cette possibilité théorique, Berthelot met en doute, dans ce premier article, la valeur des travaux de Potilitzine ⁽¹⁾. Ce savant russe, en effet, avait publié des résultats montrant que dans certaines conditions le brome déplace le chlore des chlorures métalliques. Pour Berthelot, ces résultats auraient été faussés par l'action des halogènes sur le verre.

Cependant, en 1885, Berthelot ⁽²⁾ reprend lui-même, en détail, l'étude de l'action du brome sur le chlorure d'argent. En faisant réagir du chlorure d'argent pur, fraîchement précipité, en suspension dans l'eau, avec du brome liquide, il observe une substitution partielle du brome au chlore. Mais l'auteur de l'*Essai de mécanique chimique*, fait remarquer « aussitôt que le résultat total des réactions observées est un dégagement de chaleur » et que « dès lors, il y a vérification complète du principe du travail maximum ». C'est là, observe-t-il, « une question de fait et de mesures calorimétriques indépendantes de toutes théories ». Puis l'auteur ajoute : « Le déplacement direct du brome par le chlore est la réaction fondamentale »... « Elle est exothermique comme toute réaction directe et simple, cependant on peut observer une trace de la réaction inverse, c'est-à-dire le déplacement du chlore par le brome. Mais ce déplacement

⁽¹⁾ POTILITZINE, *Bull. Soc. Chim.*, 38 (1882), 258.

⁽²⁾ BERTHELOT, *C. R. Ac. Sc.*, 100 (1885), 761.

« accessoire n'est pas simple. Au contraire, j'ai établi par
« de nombreuses expériences qu'il est subordonné à la for-
« mation de certains composés secondaires tels que le chlo-
« rure de brome, les perbromures de bromure, les perbro-
« mures de chlorure, les chlorobromures métalliques. Les
« uns de ces composés existent surtout à basse tempéra-
« ture »..., « les autres, tels que les chlorobromures doubles,
« se forment et interviennent principalement vers le rouge ».

Nous n'avons trouvé, dans les travaux de Berthelot, rien qui concerne directement l'iode et le chlorure d'argent; mais il semble que, sans déformer la pensée de l'auteur, on peut étendre à cet halogène ce qu'il a écrit du brome.

Notons encore qu'en 1884, Julius ⁽¹⁾ estimait que les halogènes pouvaient se déplacer les uns les autres de leur combinaisons d'argent pourvu que l'élément halogène soit employé en excès et que son action soit suffisamment prolongée. Ainsi, pour transformer au rouge sombre, par la vapeur d'iode, le chlorure d'argent en iodure, il faudrait, d'après lui de 6 à 10 heures.

L'étude de l'action des halogènes sur le fluorure d'argent a été faite par Gore ⁽²⁾. En 1871, il note que l'action de l'iode sur le fluorure d'argent, même à chaud, dans des récipients de platine, ne libère pas de fluor, comme Davy ⁽³⁾ l'avait supposé, mais produit seulement du fluorure d'iode, de l'iodure d'argent et un sel double composé d'iodure d'argent et de fluorure de platine.

D'autre part, après avoir noté que le fluorure d'argent est insoluble dans le tétrachlorure de carbone et y demeure sans changement, il observe qu'une « solution d'iode ou de brome
« dans le tétrachlorure de carbone (ou le sulfure de car-
« bone) est rapidement décolorée par agitation avec de

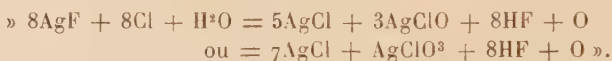
⁽¹⁾ JULIUS, *Anal. Chem.*, 22 (1884), 523.

⁽²⁾ GORE, *Chemical News*, 24 (1871), 291,

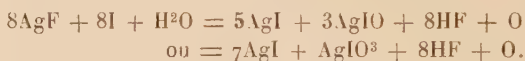
⁽³⁾ DAVY, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 88 (1813), 271.

« petites particules de fluorure d'argent tandis que le liquide acquiert l'odeur du tétrafluorure de carbone ».

D'autre part, il écrit ⁽¹⁾ « en traitant une solution aqueuse de fluorure d'argent par l'iode, on obtient les mêmes résultats qu'avec le brome et le chlore », et, quelques lignes plus haut, il note à propos du chlore, « une solution aqueuse de fluorure d'argent agitée avec du chlore dégage de la chaleur et met en liberté de l'oxygène suivant l'équation :



D'après cet auteur, on aurait donc les relations suivantes :



(¹) GORE. *Chemical News*, 23 (1871), 13.

CHAPITRE PREMIER

Mécanisme de l'action de l'iode sur les sels solubles d'argent.

Dans cette première partie, nous nous bornerons à envisager les sulfate, fluorure, acétate et benzoate d'argent. Tous ces sels sont solubles dans l'eau : avec le fluorure, en particulier, on peut utiliser des solutions concentrées. On ne peut obtenir avec l'acétate, le sulfate, le benzoate que des solutions diluées, mais de concentrations encore très appréciables. On sait, en effet, que le fluorure d'argent est déliquescent et qu'il se dissout dans 0,55 partie d'eau à 15°5 (¹) ; le sulfate et l'acétate sont peu solubles dans l'eau : 0,0257 molécule soit 9,66 g. par litre à 15° pour le sulfate (²) et 1,037 g. dans 100 parties d'eau à 20° pour l'acétate (³). Nous n'avons pas trouvé dans les tables la solubilité du benzoate. Après 24 heures de contact à la température du laboratoire, environ 20°, nous avons obtenu une liqueur de titre moléculaire 0,0089, ce qui correspond à 2 g. environ par litre. Nous avons utilisé des solutions de benzoate ayant ce titre ou plus diluées.

(¹) DRUKER, *Z. anorg. Chem.*, 28 (1901), 361.

(²) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 8, 649.

(³) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 8, 649.

Existence d'une première étape.

Les solutions aqueuses d'iode conservent, après addition d'un excès d'une solution de sel d'argent, un pouvoir oxydant dû à un composé oxygéné de l'iode moins stable que l'iodate.

Expériences qualitatives. — Nous avons pu répéter avec les sulfate, fluorure, acétate et benzoate d'argent les expériences faites avec l'azotate. En particulier, une eau d'iode additionnée d'une solution aqueuse de l'un ou l'autre de ces sels se décolore et le liquide obtenu se colore de nouveau par addition d'une solution d'iodure de potassium; cette mise en liberté d'iode a lieu, d'ailleurs, même après neutralisation du liquide obtenu par le bicarbonate de potassium.

Expériences quantitatives. — Nous avons essayé de mesurer le pouvoir oxydant des solutions d'iode ainsi additionnées d'un excès de sel d'argent. Nous avons, pour cela, utilisé la technique exposée à propos de l'azotate d'argent.

Dans le tableau suivant, nous avons réuni, à titre d'exemples, quelques résultats trouvés. Les pouvoirs oxydants y sont exprimés en centimètres cubes d'iode centinormale.

TABLEAU I

Pouvoir oxydant de 20 cm ³ d'eau d'iode	
<i>Eau d'iode A.</i>	
1 ^o avant toute addition de sel d'argent. . .	3,35
2 ^o après addition d'un excès de benzoate . .	3,35-3,30-3,30-3,15
3 ^o après addition d'un excès de fluorure . .	3,25-3,30
4 ^o après addition d'un excès de sulfate. . .	3,25-3,20-3,25
<i>Eau d'iode B.</i>	
1 ^o avant toute addition de sel d'argent. . .	1,95
2 ^o après addition d'un excès d'acétate. . .	1,85-1,90

Il semble bien que dans les expériences précédentes, comme dans celles concernant l'azotate d'argent, on assiste à la rupture de l'équilibre d'hydrolyse provoquée par le sel d'argent; la disparition d'une molécule d'iode y entraîne aussi quantitativement l'apparition d'une molécule d'acide hypoiodeux. L'équation donnée à propos de l'azotate d'argent peut donc être généralisée sous la forme :



R, représentant un radical acide d'un sel soluble d'argent.

..

On peut préciser analytiquement le moment où, par addition progressive d'une liqueur argentique, l'iode d'une solution aqueuse se trouve transformé moitié à l'état d'iodure d'argent, moitié à l'état d'acide hypoiodeux.

En effet, le fait n'est pas particulier à l'azotate; une eau d'iode, additionnée d'empois d'amidon, se décolore quand on l'a additionnée d'une quantité de sel d'argent contenant un nombre d'ions Ag^+ égal à la moitié du nombre des atomes d'iode présents. Le virage donne lieu aux mêmes remarques que dans le cas de l'azotate.

Existence d'une seconde étape.

Le pouvoir oxydant des solutions d'iode additionnées d'un excès de sel soluble d'argent décroît rapidement avec le temps.

Nous voulons parler ici du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux additionné de bicarbonate de potassium, abstraction faite du pouvoir oxydant qui pourrait être dû à d'autres sels oxygénés plus stables et qui pourrait se révéler dans d'autres conditions,

On peut construire, pour l'iode et le sulfate, le fluorure,

l'acétate ou le benzoate d'argent, des courbes de variation de pouvoir oxydant en fonction du temps analogues à celles que nous avons obtenues pour l'azotate. Ces courbes permettent de faire ressortir, dans chaque cas particulier, l'influence de la concentration en sel d'argent, de la dilution, de la température sur la vitesse de disparition du pouvoir oxydant.

Ajoutons, dès maintenant, que cette diminution du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'iodure de potassium ou de l'anhydride arsénieux en milieu neutre nous paraît pouvoir s'expliquer, comme dans le cas de l'azotate, par la décomposition de l'acide hypoiodeux, formé dans la première étape instantanée, en acides iodique et iodhydrique.

CHAPITRE II

Evolution des solutions argentiques d'iode.

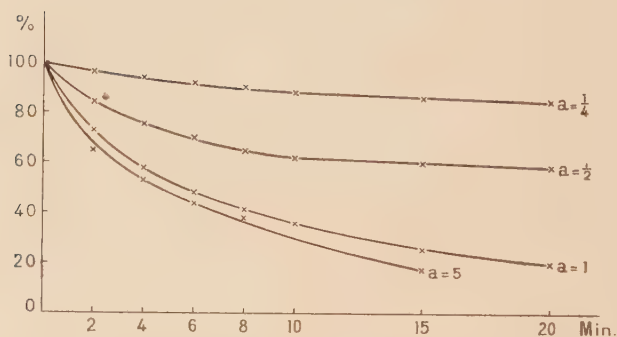
Nous ne nous attarderons pas à étudier en détail l'influence de la dilution, de la température, de la concentration dans le cas de chacun des sels envisagés jusqu'ici. Nous aborderons immédiatement la question de l'anion : la nature du sel d'argent a-t-elle une influence sur la courbe que décrit le pouvoir oxydant d'une solution argentique d'iode?

A. — Influence de l'anion.

Remarque préliminaire. — Pour étudier l'influence de l'anion, il est nécessaire de préparer des mélanges d'iode et de sels d'argent contenant avec la même quantité d'iode, le même nombre d'ions Ag^+ , dans des volumes identiques, la seule différence étant que les ions Ag^+ sont unis suivant les échantillons, à des anions SO_4^{4-} , F^- , NO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.

Il est très important, en effet, que le nombre des ions Ag^+ soit le même dans les différents mélanges ; nous avons étudié expérimentalement pour l'azotate, l'influence de la quantité de sel d'argent sur la vitesse de la réaction ; il nous paraît intéressant de citer ici une série d'expériences montrant le rôle du même facteur dans le cas de l'acétate.

TABLEAU II

0,00146 (1 + a CH³COOAg).

Temps en minutes	Pouvoir oxydant			
	$a = 1/4$	$a = 1/2$	$a = 1$	$a = 5$
2	96	84	73	65
4	94	75	58	53
6	92	70	48	44
8	90	65	41	39
10	88	62	36	»
15	85	60	26	18
20	84	58	20	»
Température 22°				

Les pouvoirs oxydants trouvés sont exprimés, par leur pourcentage par rapport au pouvoir oxydant maximum du début de la réaction.

Les résultats de nos études précédentes sur l'influence de la quantité de sel d'argent, nous ont amenée à choisir, pour nos expériences sur le rôle joué par l'anion, une concentration où la quantité d'argent est comprise entre une fois et une fois et demie celle des atomes d'iode : dans ces conditions, une petite erreur dans la quantité d'argent influe moins, et l'on obtient des réactions de vitesse moyenne.

Dosage des liqueurs argentiques. — Les diverses solutions argentiques de concentration sensiblement équivalente en ions Ag^+ , étaient dosées en les versant dans des prises d'essai identiques de chlorure de potassium, cette liqueur de chlorure de potassium ayant elle-même été titrée pondéralement par transformation en chlorure d'argent. Les virages étaient appréciés par la méthode au chromate de potassium en présence d'un peu de carbonate de calcium pour en améliorer la précision. De plus, les diverses liqueurs étaient très diluées (environ $\text{N}/50$) pour que les erreurs faites sur les volumes, $0,05 \text{ cm}^3$ au maximum, soient sans influence appréciable sur les courbes.

Mode opératoire. — Dans certaines séries d'expériences, l'eau d'iode, prélevée à l'aide d'une pipette de 100 cm^3 , était versée dans la solution d'argent dont le volume était d'abord amené à 50 cm^3 par addition d'eau distillée. Dans d'autres séries, les solutions argentiques ont été versées dans l'eau d'iode.

Entre ces deux méthodes, nous n'avons pas observé de différence, ce qui semble normal : les mélanges dans les deux cas sont faits rapidement, et, de plus, les solutions d'iode sont aqueuses et non iodurées comme dans le cas de nos expériences sur l'azotate d'argent.

Les essais d'une même série étaient faits simultanément. En effet, si on les fait successivement, le titre de l'eau d'iode employée varie par évaporation de l'iode.

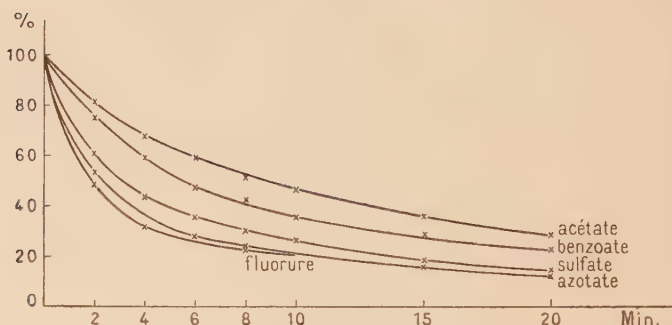
Les flacons dans lesquels se trouvaient les divers mélanges utilisés, étaient immergés dans une grande quantité d'eau, à la température du laboratoire ; cette température restait constante à un quart de degré près pendant toute la durée de l'expérience.

Les différentes prises d'essai de 20 cm^3 étaient, comme d'habitude, versées dans 5 cm^3 d'une liqueur centinormale d'anhydride arsénieux, additionnés de bicarbonate de sodium en excès. Après filtration, l'excès d'anhydride arsénieux était dosé en retour par une liqueur centinormale d'iode.

ACTION DE L'IODE SUR L'AZOTATE, LE SULFATE, LE FLUORURE,
L'ACÉTATE ET LE BENZOATE D'ARGENT. ÉTUDE COMPARATIVE

TABLEAU III

0,00123 I + 0,00133 R — Ag.



Temps en minutes	Pouvoir oxydant				
	NO ³ Ag	SO ⁴ Ag ²	F Ag	CH ³ COOAg	C ⁶ H ⁵ COOAg
2	53	61	48	81	75
4	»	43	31	67	59
6	28	35	»	59	47
8	24	30	23	51	42
10	»	26	21	46	35
15	16	18	16	35	28
20	12	14	14	28	22

Température 24°

L'examen des courbes obtenues suggère les remarques suivantes :

1° Le nitrate et le fluorure d'argent donnent des résultats extrêmement voisins. Ceux du sulfate sont eux-mêmes très peu différents, l'évolution des solutions sulfatées étant cependant un peu moins rapide que celle des solutions fluorées ou azotées.

Pour ces trois sels, dont l'action apparaît si semblable, nous avons multiplié les expériences ; dans la très grande majorité des cas, le sulfate est moins actif ; mais le fluorure et l'azotate apparaissent équivalents ; il nous est arrivé de trouver pour ces deux derniers sels des résultats concordant absolument. Entre les deux, nous n'avons pu déceler le plus actif, car nous atteignons ici la limite des erreurs d'expériences, comme le montrent les résultats groupés dans le tableau suivant ; nous y avons reporté le nombre de centimètres cubes d'iode centinormale versés pour doser l'anhydride arsénieux en retour et le pouvoir oxydant des échantillons exprimé en centimètres cubes d'iode centinormale.

TABLEAU IV

0,00098 I + 0,00132 R — Ag.

Temps en min.	SO ⁴ Ag ²		NO ³ Ag		FAg	
	Iode N/100 en cm ³	Pouvoir oxydant	Iode N/100 en cm ³	Pouvoir oxydant	Iode N/100 en cm ³	Pouvoir oxydant
2	3,55	1,45	3,65	1,35	3,60	1,40
4	3,85	1,15	3,90	1,10	3,90	1,10
6	4,05	0,95	4,20	0,80	4,20	0,80
8	4,10	0,90	4,25	0,75	4,25	0,75
10	4,15	0,85	4,35	0,65	4,30	0,70
15	4,20	0,80	4,45	0,55	4,40	0,60
20	4,30	0,70	4,50	0,50	4,50	0,50
Température 22°						

2° Les mélanges d'iode et d'acétate d'argent, et les mélanges d'iode et de benzoate d'argent sont nettement plus stables que les mélanges d'iode et de sulfate, fluorure ou acétate d'argent, l'acétate étant lui-même moins actif que le benzoate.

L'anion se montre donc actif ; il n'est pas indifférent d'utiliser n'importe quel sel soluble d'argent.

Quand on cherche à expliquer cette influence, on est frappé par ce fait que les sels d'acides forts, fluorure, azotate, sulfate, donnent, toutes choses égales d'ailleurs, des mélanges à évolution plus rapide que les sels d'acides faibles, benzoate et acétate. Or, dans la première étape, la disparition de l'iode peut être représentée par la formule :



$R-H$ est le seul terme qui varie dans les divers cas. Il semble donc naturel d'étudier maintenant l'influence de l'acidité sur l'évolution de ces mélanges, puisque la force des acides semble modifier la vitesse de disparition du pouvoir oxydant.

B. — Influence de l'acidité.

Pour étudier l'influence de l'acidité sur l'évolution du pouvoir oxydant des solutions argentiques d'iode, il est facile de constituer des mélanges contenant des quantités identiques d'eau d'iode, d'un même sel d'argent, mais additionnés de quantités variables d'un même acide. Toute la difficulté est de suivre analytiquement l'évolution des mélanges ainsi constitués.

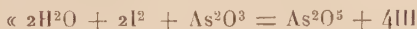
En effet, si l'on utilise la technique employée précédemment, c'est-à-dire prélèvements versés dans de l'anhydride arsénieux additionné de bicarbonate de sodium, on se heurte immédiatement au fait qu'en milieu acide, non seulement l'acide hypoiodeux mais aussi les iodates oxydent l'anhydride arsénieux. Pour que le milieu reste neutre, il faudrait de très grandes quantités de bicarbonate, ce qui amènerait des pertes par projection. Cependant, il est indispensable d'éviter cette action des ions IO_3^- sur l'anhydride arsénieux. Avant d'adopter un mode opératoire, nous sommes donc amenée à étudier la réaction des iodates sur l'anhydride arsénieux.

1° Iodates et anhydride arsénieux en milieu acide.

a) Iodate de potassium et anhydride arsénieux
EN MILIEU ACIDE

Iodate de potassium, anhydride arsénieux et acide chlorhydrique. — Dans son *Traité de Chimie minérale* (1), M. Pascal résume ainsi la question : « L'acide iodique est « facilement réduit par les hydracides. L'acide chlorhydrique « donne lieu à un dégagement de chlore avec dépôt d'iode « et formation simultanée de chlorure d'iode »... « La cinétique de la réaction a été étudiée par Roberts et Liévin a « montré que l'anhydride arsénieux catalyse la réaction ».

M. Liévin (2) a, en effet, signalé comme exemple de réaction couplée l'action simultanée de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride arsénieux sur l'iodate. A ce sujet, il écrit : « L'acide chlorhydrique seul n'agit pas sur l'iodate ; As_2O_3 « en milieu neutre ou alcalin est aussi sans action ; mais le « mélange de deux réactifs $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{ClH}$ se montre très « actif ». « On assiste à une libération abondante d'iode, « hors de proportion avec la quantité d' As_2O_3 présente. On « s'en rend compte aisément si on ajoute CO_3NaH pour neutraliser la liqueur et favoriser la réaction :



« l'iode libéré est loin d'être absorbé en totalité ».

Nous avons repris quelques expériences pour essayer de préciser la modalité de ces réactions. Tout d'abord, en faisant varier la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée à un mélange d'anhydride arsénieux et d'iodate en excès, nous avons observé les résultats groupés dans le tableau suivant :

(1) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 1, 744.

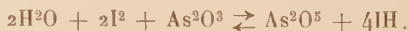
(2) LIEVIN, *Les solutions alcalines d'iode*, 75.

TABLEAU V

IO ³ K 0,6 N en cm ³	As ² O ³ N/10 saturé de CO ² en cm ³	ClH à 39,5 gr. en cm ³	Coloration du mélange	Coloration de l'empois
I	I	0,2	incolor	incolor
I	I	0,3	jaune	bleu
I	I	0,4	jaune	bleu violet
I	I	0,5	jaune très pâle	incolor
I	I	0,6	presque incolor	incolor
I	I	0,7	presque parfait, incolor	incolor

Si, dans chacun des tubes où l'on a fait ces réactions, on ajoute une nouvelle quantité d'anhydride arsénieux, de l'iode libre apparaît ou devient plus abondant. Mais cette coloration disparaît à son tour par addition d'une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique.

Interprétation des résultats précédents. — Il nous semble que l'ensemble des phénomènes observés peut s'expliquer facilement si l'on admet que l'acide iodique et l'acide chlorhydrique donnent naissance à un équilibre ou une suite d'équilibres faisant apparaître de l'iode libre ou un acide moins oxygéné que l'acide iodique. Cet iode libre ou cet acide moins stable que l'acide iodique sont alors captés par l'anhydride arsénieux, ce qui est possible puisque, même en milieu acide, on a l'équilibre :



Ce dernier équilibre fait apparaître de l'acide iodhydrique et, celui-ci, en présence d'acide iodique, entraîne une libération d'iode.

D'autre part, l'addition d'une trop grande quantité d'acide chlorhydrique à un mélange d'anhydride arsénieux, d'iodate de potassium et d'acide chlorhydrique ayant libéré de l'iode, tend vraisemblablement à former et stabiliser du chlorure

d'iode, ce qui explique la décoloration du milieu. On sait, en effet, que le chlorure d'iode peut se dissoudre sans décomposition dans une solution chlorhydrique. Dans l'eau, on a la décomposition suivante :



mais, inversement, de l'acide chlorhydrique agissant sur un mélange d'acide iodique et d'iode redonne, sans doute, du chlorure d'iode. Nous avons constaté, en tout cas, que si de l'eau d'iode additionnée d'acide chlorhydrique ne se décolore pas, l'addition d'iodate au mélange le décolore immédiatement.

Iodate de potassium, anhydride arsénieux et acide quelconque. — Nous nous sommes demandé si les résultats précédents étaient particuliers à l'acide chlorhydrique ou si un autre acide les provoquerait aussi.

L'acide acétique, ainsi qu'on l'a déjà signalé, est sans action sur le mélange d'acide arsénieux et d'iodate.

L'acide sulfurique provoque au début de son addition les mêmes phénomènes que l'acide chlorhydrique : on assiste aussi à une libération d'iode. Mais, à la différence de l'acide chlorhydrique, l'addition d'un excès d'acide sulfurique ne provoque pas la disparition de l'iode libéré.

La libération d'iode, premier effet d'une addition d'acide chlorhydrique à un mélange d'iodate et d'anhydride arsénieux, ne doit donc être imputée qu'à l'acidité du milieu provoqué par cette addition tandis que le deuxième effet, c'est-à-dire la disparition de l'iode, est bien spécifique de l'acide chlorhydrique. D'ailleurs si, à un mélange d'iodate, d'anhydride arsénieux et d'acide sulfurique ayant libéré de l'iode, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on provoque bien la disparition de l'iode.

(1) MOISSAN, *Traité de chimie minérale*, 1, 184.

Etude quantitative. Les quantités d'iode libéré sont fonction de la quantité d'anhydride arsénieux. — M. Liévin, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, fait remarquer que la quantité d'iode libéré par l'addition d'anhydride arsénieux à un mélange d'iodate et d'acide chlorhydrique est « hors de proportion avec la quantité d'As²O³ présente ». Nous avons observé, nous aussi, le phénomène qui a donné lieu à cette remarque : une addition de bicarbonate de sodium à un mélange d'iodate, d'anhydride arsénieux et d'acide chlorhydrique ne fait pas disparaître l'iode libéré. Cependant, à première vue, cette neutralisation du milieu semble devoir provoquer la réaction :



et donc la décoloration du milieu. En fait, non seulement cette décoloration n'a pas lieu, mais, de plus, on a l'impression que la teinte ne pâlit pas ; elle fonce même à ce moment si l'on a ajouté d'abord une grande quantité d'acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas, on assiste vraisemblablement à une décomposition du chlorure d'iode provoquée par la neutralisation du milieu.

Pour mesurer les quantités d'iode ainsi mises en liberté, nous avons utilisé les deux méthodes suivantes : dans certaines séries, nous avons employé, telles quelles, nos liqueurs d'anhydride arsénieux qui contiennent de l'acide chlorhydrique. Dans d'autres séries, pour éviter la formation du chlorure d'iode et sa décomposition au moment de l'addition du bicarbonate de sodium, les prises d'essai d'anhydride arsénieux étaient neutralisées au préalable par du bicarbonate avant d'être additionnées d'iodate, puis acidulées par l'acide sulfurique. Après la libération de l'iode ainsi provoquée ou obtenue directement par la liqueur acide d'anhydride arsénieux, le milieu était de nouveau neutralisé par du bicarbonate en excès, puis additionné d'une nouvelle quantité d'anhydride arsénieux. Cette nouvelle portion

d'anhydride arsénieux, n'agissant plus qu'en milieu neutre, ne pouvait plus attaquer l'iodate mais seulement l'iode subsistant, de telle sorte que le dosage en retour de cet anhydride arsénieux permettait d'apprécier la quantité d'iode ayant servi à son oxydation.

Nous avons réuni, dans le tableau suivant, les résultats de deux séries parallèles utilisant, l'une, l'acide sulfurique et l'autre, l'acide chlorhydrique. Les résultats sont, comme on peut le remarquer, voisins; ils sont d'ailleurs peu réguliers. Ils ont été obtenus avec des liqueurs centinormales, mais nous avons trouvé des résultats du même ordre avec des liqueurs décinormales.

TABLEAU VI

N° des essais	$\text{I}^{\text{O}}\text{K}$ N/100 en cm^3	As^2O^3 N/100 ajouté avant neutr. en cm^3	As^2O^3 N/100 ajouté après neutr. en cm^3	Nombre de cm^3 I N/100 versés pour dosage d' As^2O^3		Iode libre trouvé en cm^3 d'I N/100	
				Cas de SO^4H^2	Cas de ClH	Cas de SO^4H^2	Cas de ClH
1	1	1	5	4,90	4,85	0,15	0,20
2	1	2	5	4,55	4,75	0,45	0,25
3	1	3	5	4,50	4,50	0,55	0,55
4	1	4	5	4,15	4,40	0,90	0,65
5	1	5	5	4,20	4,15	0,85	0,90
6	1	5,5	5	»	4,50	»	0,50
7	1	6	5	5,05	5,00	0,00	0,05
8	1	7	5	6,00	5,95		
9	1	-	5	7,00	6,90		

Nota. — 5 cm^3 d' As^2O^3 correspondent à 5,05 cm^3 d'I N/100.

L'examen du tableau précédent appelle un certain nombre de remarques. Notons d'abord que dans les trois derniers essais (essais 7, 8, 9) les quantités totales d'anhydride arsénieux ajoutées ont été de 11, 12, 13 cm^3 et qu'on en retrouve par dosage en retour 5, 6, 7 cm^3 , ce qui correspond à une

quantité d'anhydride arsénieux oxydée de 6 cm³ dans les trois cas; ces 6 cm³ correspondent au pouvoir oxydant total de l'iodate en milieu acide. D'ailleurs, dans ces trois essais, il ne restait plus d'iode libre après la neutralisation du mélange et une nouvelle quantité d'anhydride arsénieux ne leur a été ajoutée que par raison de similitude avec les essais précédents. Les quantités d'iode versées pour le dosage en retour de l'anhydride arsénieux montrent bien d'ailleurs que non seulement elles ont servi à neutraliser les 5 cm³ d'anhydride arsénieux ajoutés après coup, mais aussi une partie de l'anhydride arsénieux primitivement ajouté. L'essai 7 fait seule exception : la quantité d'anhydride arsénieux ajoutée y correspondait exactement au pouvoir oxydant de l'iodate en milieu acide.

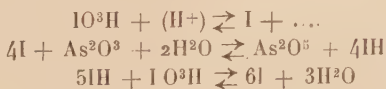
Dans tous les autres cas (essais 1 à 6 inclus), on peut vérifier que l'anhydride arsénieux ajouté en premier lieu est tout entier utilisé avant qu'on neutralise le milieu : pour cela, dans un mélange identique à ceux que l'on veut étudier (par exemple 1 cm³ d'iodate de potassium, 5 cm³ d'anhydride arsénieux et acide sulfurique), après la libération de l'iode, on ajoute du tétrachlorure de carbone et l'on agite jusqu'à ce que, le tétrachlorure ayant dissous tout l'iode libre, la partie aqueuse soit devenue incolore; puis, à l'aide d'une pipette, on prélève la presque totalité de la partie aqueuse qu'on additionne de bicarbonate de sodium et d'empois d'amidon. Le mélange reste incolore; on verse alors une seule goutte d'une liqueur d'iode centinormale et tout aussitôt la coloration bleue apparaît, montrant bien que dans le mélange il ne restait pas d'anhydride arsénieux non transformé en anhydride arsénique. Dans ces conditions, on voit que les 5 cm³ d'anhydride arsénieux ajoutés après coup servent à doser l'iode libre, à l'exclusion des premières quantités d'anhydride arsénieux qui ont réagi auparavant. Ces quantités d'iode libre ainsi dosées croissent avec la quantité d'anhydride arsénieux ajouté jusqu'à l'essai 5. Pour des

quantités d'anhydride arsénieux comprises entre 5 et 6 cm³ (essais 6 et 7) la quantité d'iode décroît jusqu'à devenir nulle. C'est qu'ici la quantité d'anhydride arsénieux ajoutée primitivement n'est plus tout entière utilisée avant neutralisation du milieu, l'excès sert au moment de cette neutralisation pour capter tout ou partie de l'iode libre.

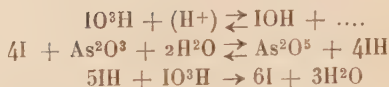
Explication théorique. — L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer nous paraît pouvoir s'interpréter en développant la théorie que nous avons ébauchée à propos de l'iodate, de l'anhydride arsénieux et de l'acide chlorhydrique.

L'iodate de potassium en milieu acide donne naissance à un équilibre où à une série d'équilibres faisant apparaître de l'iode ou un acide oxygéné de l'iode instable. L'un ou l'autre de ces derniers corps, capables d'oxyder l'anhydride arsénieux même en milieu acide, provoque la formation d'acide iodhydrique qui en réagissant avec l'iodate en milieu acide, amène une libération de l'iode; cette iode réagit avec une nouvelle quantité d'anhydride arsénieux pour donner une nouvelle quantité d'acide iodhydrique et ainsi de suite jusqu'à ce que tout l'anhydride arsénieux ait été oxydé. Tout l'iode contenu dans l'iodate mis en jeu peut ainsi être libéré (essai 7). Si la quantité d'anhydride arsénieux est trop faible, une partie seulement de l'iode est libérée (essais 1 à 5). Si la quantité d'anhydride arsénieux est trop grande, il en reste un excès qui sert à capter de l'iode libre au moment de l'addition du bicarbonate de sodium (essai 6).

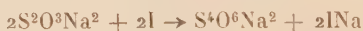
Pour préciser autant que possible notre théorie, on peut la représenter par une série d'équations du genre suivant; il est difficile d'aller plus loin, tant que les équilibres entre IO^3H et H^+ n'auront pas été élucidés.



ou bien



Cette action cyclique des ions I^- sur des ions IO^3- , au cours d'une réaction, a déjà été observée. On sait, en effet, que si l'on ajoute, à une quantité d'iodure de potassium à doser, un excès d'iodate en milieu acide, puis qu'on dose ensuite l'iode libéré en versant de l'hyposulfite de sodium dans le mélange, on trouve un volume correspondant à une quantité d'iodure plus grande que celle existant réellement. C'est qu'en effet, l'action de l'hyposulfite sur l'iode



fait apparaître de nouvelles quantités d'iodure qui, à leur tour, réagissent sur l'iodate en excès pour donner naissance à de nouvelles quantités d'iode.

C'est ainsi que 2 cm³ d'une solution d'iodate de potassium qui, additionnés d'un excès d'iodure donnent une quantité d'iode libre correspondant à 12,2 cm³ d'une solution d'hyposulfite de sodium décimale, libèrent la même quantité d'iode si on les additionne seulement de 8 cm³ d'iodure de potassium décimale au lieu de 10 cm³, minimum théoriquement nécessaire quand on ne fait pas intervenir l'iodure de potassium provenant de l'action de l'hyposulfite. Après une addition de 2 cm³ d'iodure seulement, il faut encore verser 11,6 cm³ d'hyposulfite pour décolorer le mélange; avec une seule goutte d'iodure, il faut encore 10,85 cm³ d'hyposulfite.

L'interprétation théorique du mécanisme de réaction que nous proposons permet d'expliquer non seulement pourquoi la quantité d'iode libéré varie avec la quantité d'anhydride arsénieux ajouté, mais aussi pourquoi cette quantité d'iode paraît « hors de proportion » avec le volume de liqueur arsé-

nieuse utilisée : la libération de cet iode n'étant pas causée par une réaction catalytique de l'anhydride arsénieux, mais bien par son oxydation, si la quantité d'anhydride arsénieux est trop faible (essais 1 à 5), elle est tout entière oxydée avant la neutralisation, et l'addition de bicarbonate ne peut amener aucun changement à la coloration du mélange.

Notre étude sur la réaction oxydante des iodates a été faite en vue de préciser leur action sur l'anhydride arsénieux utilisé en excès. C'est pourquoi, nous rassemblons dans un dernier tableau, une série d'expériences où précisément l'anhydride arsénieux était en grand excès par rapport à l'iodate. Chaque essai a été versé dans 10 cm³ d'une liqueur arsénieuse centinormale neutralisés. La liqueur d'iode utilisée pour le dosage en retour était telle qu'il en fallait 10,2 cm³ pour 10 cm³ d'As²O³.

TABLEAU VII

Mélanges étudiés	Nombre de cm ³ de liqueur d'iode utilisés pour le dosage après neutralisation par CO ³ NaH
1 cm ³ iodate + IK en excès + SO ⁴ H ² .	4,00-3,95
1 cm ³ iodate + ClH	3,95-3,95
1 cm ³ iodate + SO ⁴ H ²	3,95-3,95
1 cm ³ iodate + CH ³ COOH	10,20-10,20

On peut donc doser l'iodate de potassium par l'anhydride arsénieux pourvu que l'on opère en présence d'un acide fort : chaque molécule d'iodate équivaut, comme pouvoir oxydant sur l'anhydride arsénieux, à six atomes d'iode.

b) IODATE D'ARGENT ET ANHYDRIDE ARSÉNIEUX EN MILIEU ACIDE

L'iodate d'argent peut-il être dosé par la même technique que l'iodate de potassium ? Pour l'étudier, nous avons voulu nous placer dans les conditions où nous souhaitons connaître la façon de réagir de ce sel d'argent ; ce que nous désirons, en effet, c'est suivre l'évolution des solutions argentiques d'iode.

Nous constituions donc un mélange d'iode et de sel d'argent, neutre, sauf l'acidité mise en liberté par la réaction :



et qui est faible étant donnée la dilution du mélange. Vingt minutes après la mise en contact, c'est-à-dire à un moment où le mélange n'évolue plus que lentement, plusieurs opérateurs prélevaient simultanément des prises d'essai de 20 cm³ qui étaient versées dans 5 cm³ d'anhydride arsénieux additionnés soit de bicarbonate en excès, soit d'acides sulfurique, chlorhydrique, azotique ou acétique.

Après un certain temps de contact, on neutralisait partiellement le milieu par une quantité de soude calculée un peu inférieure à la quantité théorique et on achevait la neutralisation par du bicarbonate. Cette manière de neutraliser en deux temps a pour but d'éviter, d'une part, l'utilisation d'une trop grande quantité de bicarbonate qui provoque des projections et, d'autre part, d'éviter qu'il ne puisse se trouver dans un mélange un excès de soude libre qui consommerait ensuite pour son compte une quantité importante de liqueur d'iode, amenant ainsi de grossières erreurs.

Voici le résultat d'une série de mesures faites sur un mélange répondant à la formule 0,0012 I + 0,00087 SO⁴Ag². Au bout de 20 minutes, des prélèvements de 20 cm³ ont été versés dans les différents échantillons d'anhydride arsénieux. Après neutralisation, l'excès d'anhydride arsénieux a été évalué selon la méthode habituelle.

TABLEAU VIII

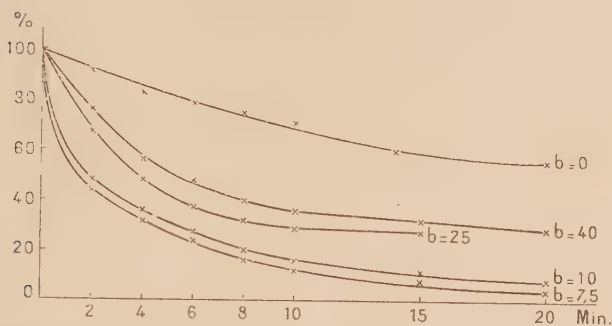
Solutions arsénieuses utilisées	Nombre de cm ³ d'I N/100 utilisés pour le dosage en retour	Pouvoir oxydant en cm ³ d'I N/100
5 cm ³ d'As ² O ³ + CO ³ NaH	4,85-4,90	0,25-0,20
5 cm ³ d'As ² O ³ + 5 cm ³ SO ⁴ H ² 4,4 N . .	3,85-3,85	1,25-1,25
5 cm ³ d'As ² O ³ + 5 cm ³ ClH 5,5 N . . .	2,65-2,65	2,45-2,45
5 cm ³ d'As ² O ³ + 5 cm ³ NO ³ H 4,3 N . .	2,70-2,70	2,40-2,40
5 cm ³ d'As ² O ³ + 5 cm ³ CH ³ COOH 6,2 N	4,85-4,85	0,25-0,25
<i>Nota.</i> — 5 cm ³ de la liqueur arsénieuse utilisée correspondent à 5,1 cm ³ d'I N/100.		

Aux erreurs d'expériences près, on retrouve le même pouvoir oxydant avec l'anhydride arsénieux employé en milieu alcalin ou en milieu acétique. L'acide acétique est donc sans influence sur l'iodate d'argent comme sur l'iodate de potassium. Par contre, l'anhydride arsénieux en milieu acidulé par les acides forts, révèle un pouvoir oxydant plus grand ; l'iodate d'argent est attaqué. Mais il peut arriver que tout l'iodate ne se trouve pas complètement révélé ; l'oxydation de l'anhydride arsénieux par l'iodate d'argent en présence d'acide fort n'est pas une réaction instantanée, vraisemblablement à cause de l'insolubilité de l'iodate d'argent.

2^o Iode et acétate d'argent en présence d'acide acétique en excès.

Ayant ainsi précisé, au cours de l'étude précédente, les conditions de réactions des iodates sur l'anhydride arsénieux, nous sommes amenée à utiliser l'acétate d'argent et

TABLEAU X



Temps en minutes	Pouvoir oxydant			
	$a = 0,21$ $b = 7,5$	$a = 0,28$ $b = 10$	$a = 0,70$ $b = 25$	$a = 1,1$ $b = 40$
2	44	48	67	76
4	32	36	48	56
6	24	28	37	48
8	16	20	32	40
10	12	16	29	36
15	8	12	28	32
20	4	8	»	28

$a = 0,02836 \text{ b}$ Température 20°

L'examen des tableaux et des courbes précédentes montre que l'acidité du milieu accélère nettement la disparition du pouvoir oxydant d'un mélange d'iode et d'acétate d'argent. Mais, ce qui est remarquable, cette accélération ne croît pas indéfiniment avec la quantité d'acide ajoutée, elle passe par un maximum pour une concentration en acide égale à environ 1/5 de molécule par litre, puis elle décroît, la réaction demeurant cependant toujours plus rapide quand le mélange a été additionné d'acide.

Pour le tracé des courbes, nous avons groupé, dans un premier graphique, les courbes où l'accélération croît puis,

dans un second, les courbes où cette accélération décroît. Nous avons répété dans les deux graphiques, la courbe d'accélération maximum et la courbe correspondant aux résultats obtenus à l'aide d'un mélange où l'on n'a pas ajouté d'acide acétique en plus de celui provenant de la première étape de la réaction :



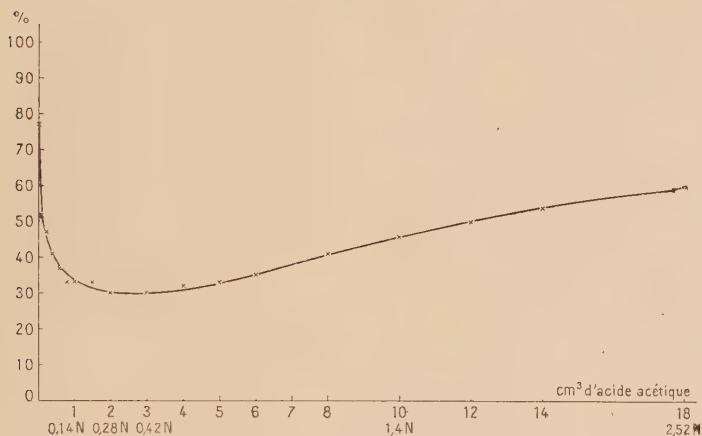
Remarquons d'ailleurs que cette quantité est très faible en regard des quantités ajoutées ensuite puisque, dans le cas cité, elle est de 0,00036 molécule d'acide acétique par litre.

Pour mettre davantage en évidence cette influence de l'acidité, nous avons tracé une autre courbe où sont portées en abscisses les quantités d'acide ajoutées et en ordonnées, les pouvoirs oxydants des solutions correspondantes, au bout d'un temps déterminé.

Pour avoir assez rapidement un grand nombre de points, la méthode utilisée a été la suivante. Dans une série de verres à pied, on prépare une même quantité d'acétate d'argent, par exemple 1 cm³ d'une solution environ deux fois centinormale, une quantité d'acide acétique variant par exemple de 0,1 à 10 cm³ et de l'eau distillé en quantité convenable pour que le volume total soit le même dans tous les verres. Pour éviter une trop grande dilution des mélanges, nous avons souvent utilisé deux solutions d'acide acétique de concentration double l'une de l'autre. A un temps repéré, on verse, dans chaque verre, 20 cm³ d'une eau d'iode préalablement dosée. Les additions d'eau d'iode se font successivement de demi-minute en demi-minute ; puis, au bout d'un temps convenable, 5 minutes par exemple, le contenu de chaque verre est versé dans 5 cm³ d'anhydride arsénieux ; cette opération se fait aussi de demi-minute en demi-minute. En 20 minutes, on peut ainsi obtenir des mélanges qui, après filtration et dosage de l'anhydride arsénieux en excès, permettent de connaître le pouvoir oxydant, au bout de 5 minutes, de vingt mélanges correspondant à une formule

de la forme $I + a \text{CH}^3\text{COOAg} + b \text{CH}^3\text{COOH}$ dans laquelle a est fixe et b variable.

TABLEAU XI



Nombre de cm³ d'acide acétique		Valeur de b	Pouvoir oxydant au bout de 5 min.
4,2 N	8,4 N		
0	0	0	77
0,1	0	0,014	52
0,2	0	0,028	47
0,4	0	0,056	41
0,6	0	0,084	37
0,8	0	0,112	33
1	0	0,14	33
1,5	0	0,21	33
2	0	0,28	30
3	0	0,42	30
4	0	0,56	32
5	0	0,70	33
6	0	0,84	35
8	0	1,12	41
0	5	1,40	46
0	6	1,68	50
0	7	1,96	54
0	8	2,24	»
0	9	2,52	60

Température 21°

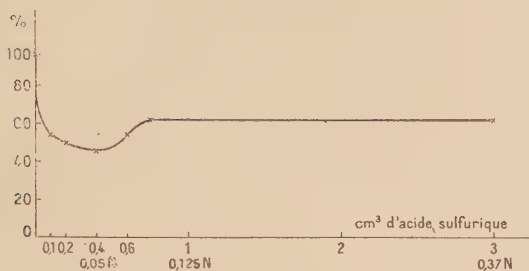
3^o Iode et sulfate d'argent en présence d'acide sulfurique en excès.

Nous avons tenu à répéter les expériences précédentes avec le sulfate d'argent et l'acide sulfurique, afin d'éviter d'être obligée de particulariser les résultats obtenus au cas unique de l'acide acétique.

L'étude des solutions sulfuriques d'iode et de sulfate d'argent est beaucoup plus difficile que l'étude des solutions acétiques. Pour éviter l'attaque de l'iodate d'argent par l'anhydride arsénieux en milieu acide fort, voici la technique que nous avons utilisée : Les mélanges d'iode, de sulfate d'argent et d'acide sulfurique étaient versés au temps marqué dans les 5 cm³ d'anhydride arsénieux ; mais ceux-ci avaient été additionnés, au préalable, d'une quantité de soude suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique contenu dans le mélange correspondant ; s'il y avait lieu, on achevait de faire disparaître la faible acidité ou basicité subsistante par une pincée de bicarbonate de sodium ou par quelques gouttes d'acide acétique.

Dans le tableau suivant, nous avons réuni un certain nombre de résultats provenant de dosages dans lesquels, l'iodate ne semble pas avoir été attaqué par l'acide. Pour des quantités plus grandes d'acide sulfurique, nous avons trouvé, par contre, des résultats manifestement entachés d'erreurs : pouvoirs oxydants très grands et irréguliers, provoqués probablement par une mise en jeu plus ou moins complète de l'iodate.

TABLEAU XII



Nombre de cm ³ d'acide sulfurique	Valeur de b	Pouvoir oxydant
0	0	96
0,1	0,0125	54
0,2	0,025	50
0,4	0,050	46
0,6	0,075	54
1	0,125	62
2	0,25	»
3	0,37	62

Température 20°

Les résultats du tableau précédent, même s'ils ne sont pas aussi précis que ceux correspondant à l'acide acétique, le sont cependant encore parce qu'ils correspondent à des doses d'acide sulfurique tellement faibles qu'en l'espace de quelques minutes, l'iodate n'a pu être attaqué d'une façon très appréciable. Ils montrent très nettement que l'évolution des solutions sulfuriques d'iode et de sulfate d'argent est fonction, elle aussi, de l'acidité. La vitesse de disparition du pouvoir oxydant est accélérée par l'acide sulfurique comme par l'acide acétique ; de plus, cette accélération présente, ici encore, un maximum. Les phénomènes sont en tout point comparables à ceux présentés par les solutions acétiques d'iode et d'acétate d'argent ; mais le maximum de l'accélé-

ration arrive, dans le cas de l'acide sulfurique, pour une concentration en hydrogènes acides beaucoup plus faible que dans le cas de l'acide acétique. Pour l'acide sulfurique, le maximum est aux environs d'une acidité 0,05 normale, pour l'acide acétique entre 0,3 et 0,4 normale.

Ces résultats confirment et expliquent ceux trouvés précédemment dans notre étude des solutions argentiques d'iode équiatomiques en argent. Ce qui semble influencer sur la vitesse de décomposition, ce n'est pas le nombre d'hydrogènes acides contenus dans le mélange, mais bien le nombre d'ions H^+ .

CHAPITRE III

Conclusions générales de l'étude sur les solutions argentiques d'iode.

De l'ensemble des expériences précédentes, il semble ressortir que l'iode agit sur tous les sels d'argent solubles suivant le même mécanisme que sur les solutions d'azotate d'argent. On peut leur étendre les conclusions formulées à propos de ce dernier sel.

Une première étape peut être représentée par l'équation générale :



première étape instantanée dont la fin peut être saisie analytiquement.

Une deuxième succède immédiatement à la première, lente, de vitesse mesurable, influencée par la température, la concentration en argent, en iode, la dilution. La vitesse de cette deuxième étape dépend aussi, pour des sels d'argent différents, de la nature de l'anion et, pour un même sel, de l'acidité du milieu.

Au total, mais seulement après un temps variable suivant les conditions, la réaction peut se représenter, dans tous les cas, par la relation générale :



à condition toutefois qu'on ait ajouté un excès suffisant de sel d'argent pour que tout l'iodate d'argent puisse précipiter.

Remarque concernant le fluorure d'argent.

Gore ⁽¹⁾ a proposé de représenter l'action de l'iode sur une solution aqueuse de fluorure d'argent par la formule suivante, que nous avons déjà signalée dans notre historique.



ou :

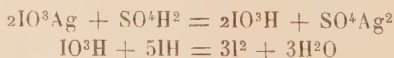


Dans nos expériences, nous n'avons jamais remarqué de dégagement d'oxygène ; nous avons cependant voulu vérifier qu'à condition d'ajouter un grand excès de sel d'argent, on retrouvait bien, en fin de réaction, la sixième partie de l'iode à l'état d'iodate ; et, généralisant le problème nous l'avons étendu à tous les sels d'argent solubles que nous avons déjà utilisés.

Voici la méthode que nous avons employée. Vingt cm³ d'une eau d'iode, préalablement titrée, sont additionnés d'un sel d'argent en excès. On attend que les deux étapes de la réaction soient terminées, ce qu'on vérifie en déposant une goutte du mélange dans une goutte d'empois d'amidon additionnée d'iodure de potassium ; s'il n'y a pas coloration, c'est que l'acide hypoiodeux a complètement disparu.

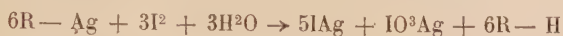
On ajoute alors à l'échantillon 5 cm³ d'acide sulfurique environ quatre fois normale et de l'iodure de potassium en excès. On laisse en contact une demi-heure. A ce moment, on verse 5 cm³ d'anhydride arsénieux, puis de la soude pour neutraliser l'acide sulfurique ajouté, enfin du bicarbonate de sodium. On filtre, on lave et on dose, dans le filtrat, l'excès d'anhydride arsénieux, par une solution d'iode centi-normale.

En présence d'acide sulfurique et d'iodure de potassium, on a les réactions suivantes :



(¹) GORE, *Chem. News*, 24 (1871), 291.

Si l'on admet pour réaction totale de l'iode sur les sels solubles d'argent en milieu aqueux, l'équation :



on voit que les trois molécules d'iode initiales de cette dernière formule sont régénérées après action combinée de l'acide sulfurique et de l'iodure. On doit donc retrouver un pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux bicarbonaté égal à celui de l'eau d'iode dont on est parti. C'est bien ce que nous avons trouvé :

TABLEAU XIII

Pouvoir oxydant en cm ³ d'iode centinormale					
Avant toute addition de sel d'argent	Après addition de				
	NO ³ Ag	SO ⁴ H ²	FAg	CH ³ COOAg	C ⁶ H ⁵ COOAg
4,4	4,4	4,45	4,35	4,4	4,3
4,4	4,4	4,45	4,35	4,3	4,4
	4,45	4,4	4,4	4,4	4,4

Les différences sont bien de l'ordre des erreurs d'expériences. Remarquons d'ailleurs que si, dans le cas particulier du fluorure, la réaction se passait suivant la formule proposée par Gore, on aurait, pour huit atomes d'iode mis en jeu, une molécule d'iodate, au lieu d'une molécule d'iodate pour six atomes d'iode dans la formule générale ; l'erreur relative est d'un quart. Dans le cas des expériences rapportées, nous aurions dû trouver 3,3 cm³ d'iode centinormale au lieu de 4,4. Notre vérification comporte donc une précision très suffisante pour permettre de rejeter la formule de Gore dans le cas de solutions aqueuses.

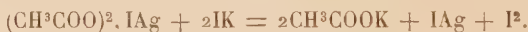
Remarque concernant l'acétate et le benzoate d'argent.

Il nous paraît intéressant de noter que le pouvoir oxydant vis-à-vis de l'iodure de potassium des complexes obtenus par Prévost $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{AgI}$ et $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{AgI}$, est le même que celui des liqueurs aqueuses obtenues par le mélange de solutions d'iode et de l'un ou l'autre de ces deux sels.

En faisant agir sur l'acétate (ou le benzoate d'argent) une solution benzénique d'iode, on a, d'après Prévost,



Le complexe ainsi obtenu réagit ensuite sur une solution aqueuse d'iodure de potassium suivant la relation :



D'autre part, si l'action de l'iode se fait en milieu aqueux, on a la relation :



suivie de la réaction suivante, si l'on ajoute immédiatement un excès d'iodure de potassium :



Dans les deux cas, on retrouve, après action de l'iodure de potassium, tout l'iode utilisé primitivement, mais dans le premier cas, la quantité de sel d'argent employée est double.

CHAPITRE IV

Mécanisme de l'action de l'iode sur le chlorure d'argent.

Dans notre historique, nous avons déjà rapporté l'étude théorique de Berthelot sur la substitution des halogènes. Nous croyons intéressant de revenir sur l'une de ses expériences se rapportant à l'action du « brome liquide » sur du chlorure d'argent fraîchement précipité » ⁽¹⁾, ce qui nous permettra de préciser le sens de nos recherches personnelles.

L'auteur opère avec du chlorure d'argent lavé à l'abri de la lumière et exempt de toute réduction. En opérant avec 21,5 g. de ce sel, en suspension dans 600 cm³ d'eau et en les agitant avec 80 g. de brome liquide, il a obtenu, après élimination de l'excès de brome par courant d'air et séparation dans le vide, un précipité qui contenait « 2/100 d'équivalent » de chlore, c'est-à-dire 0,71 g. de chlore sur les 5,31 g. contenus dans le chlorure primitif. Berthelot fait d'ailleurs remarquer que la réaction a dégagé 0,5 calorie tandis que la substitution du brome au chlore effectuée « répond à une absorption de 0,23 calorie ».

Cette remarque de l'illustre chimiste montre bien, semble-t-il, qu'il envisage une substitution directe du brome au chlore, encore que pour expliquer cette réaction, théoriquement endothermique, pratiquement exothermique, il fasse appel, ainsi que nous l'avons déjà signalé, à la formation de complexes tels que chlorures de brome, perbromures de bromures.

(1) BERTHELOT, *C. R. Ac. Sc.*, 100 (1885), p. 761.

Nos études précédentes sur l'action de l'iode en solution aqueuse sur les sels d'argent solubles dans l'eau nous ont conduite à envisager une autre hypothèse sur le mécanisme de cette réaction de l'iode sur un sel d'argent pratiquement insoluble. Nos expériences personnelles ont porté sur l'iode et le chlorure d'argent, non seulement parce qu'elles contiennent nos études antérieures, mais aussi parce que l'iode possède, dans l'empois d'amidon, un réactif particulièrement sensible et commode. Il semble cependant que l'on pourra étendre au cas du brome les résultats que nous obtiendrons, le brome étant très voisin de l'iode et placé, comme lui, après le chlore dans la première famille des métalloïdes.

Notre point de départ a été, comme précédemment, l'hydrolyse réversible de l'iode. Au contact de l'eau, l'iode donne naissance à l'équilibre :



Une solution aqueuse d'iode contient donc des ions I^- . On sait d'autre part que « le déplacement de l'acide chlorhydrique que uni à l'oxyde d'argent par les acides bromhydrique et « iodhydrique s'effectue très facilement », ainsi que Berthelot l'exprimait et qu'il l'expliquait par la « prépondérance thermique des derniers acides ». D'autre part, il est intéressant de remarquer que l'iodure d'argent est beaucoup moins soluble encore que le chlorure d'argent. Un litre d'eau dissout $1,6 \cdot 10^{-5}$ molécules-grammes de chlorure et seulement $1,2 \cdot 10^{-8}$ molécules-grammes d'iodure ⁽¹⁾. Rien ne s'oppose donc à la précipitation des ions I^- provenant de la réaction d'hydrolyse à l'état d'iodure d'argent.

Dès lors, on entrevoit le mécanisme de cette réaction de l'iode sur le chlorure d'argent en suspension dans l'eau. Les ions I^- provenant de l'hydrolyse de l'iode disparaissent à l'état d'iodure d'argent; l'équilibre d'hydrolyse est rompu et

(1) HILL, *J. Am. Chem. Soc.* 30 (1908), p. 68.

la réaction se poursuit jusqu'à ce que l'iode libre ait complètement disparu, moitié à l'état d'iodure, moitié à l'état d'acide hypoiodeux. A cette première étape représentée par la formule :



on peut prévoir dès maintenant qu'en succédera une seconde qui consistera, comme dans le cas des sels solubles d'argent en la décomposition de l'acide hypoiodeux en acides iodique et iodhydrique. Au total, il semble donc qu'aura l'équation suivante :



Cette hypothèse sur le mécanisme de la réaction de l'iode sur le chlorure d'argent en suspension dans l'eau est analogue à celle qui a permis d'expliquer le déplacement du fluor par l'iode dans le cas de l'action d'une solution d'iode sur une solution aqueuse de fluorure d'argent ; la seule différence est l'état solide du chlorure au lieu de l'état dissous du fluorure ; cette différence est peu importante au point de vue théorique puisque, d'une part, le chlorure d'argent a une solubilité réelle, bien que très faible, et que, d'autre part, l'iodure d'argent qui se forme dans la double décomposition est encore plus insoluble.

Le mécanisme que nous venons d'exposer est très différent de celui que Berthelot entrevoyait. Voici comment nous avons essayé de vérifier, par l'expérience, l'une ou l'autre hypothèse.

A. — Expériences qualitatives.

Il est très facile de mettre en évidence que le chlorure d'argent exerce une action sur l'iode : du chlorure d'argent en suspension dans l'eau est capable de décolorer une solution aqueuse d'iode, pourvu toutefois que l'on agite suffisamment le mélange, ce qui n'est pas étonnant puisque la réac-

tion de l'iode sur le chlorure d'argent s'effectue en milieu hétérogène. La décoloration de l'eau d'iode ainsi obtenue est encore plus apparente si l'échantillon a été additionné de quelques gouttes d'empois d'amidon.

La disparition de l'iode est accompagnée de l'apparition d'un précipité jaune d'iodure d'argent qui se mélange au chlorure d'argent blanc.

D'autre part, si, pour étudier la composition du filtrat d'un mélange d'iode et de chlorure d'argent décoloré, on l'additionne d'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc, soluble dans l'ammoniac. Cette réaction caractéristique de la présence d'ions Cl^- , n'est cependant pas suffisante pour permettre de conclure immédiatement à la présence d'acide chlorhydrique. Nous avons vu, en effet, que l'eau de chlore précipite, elle aussi, par l'azotate d'argent avec formation de chlorure. Or, l'hypothèse de Berthelot pourrait être représentée par la formule



et mettrait en liberté du chlore.

L'expérience suivante ne permet pas non plus de résoudre le dilemme : le filtrat décoloré d'un mélange d'iode et de chlorure d'argent, additionné d'iodure de potassium se recoloré. On assiste à une mise en liberté d'iode, mais cette apparition d'iode n'est pas spécifique : avec l'acide hypoiodeux, on a bien la relation



mais avec le chlore libre, on a :



Devant cette difficulté de différencier le chlore libre de l'acide hypoiodeux, nous avons essayé de caractériser la présence de l'acide iodique provenant de l'acide hypoiodeux.

Pour cela, le filtrat est soumis à l'ébullition. Il va sans dire que cette ébullition se fait après la décoloration du mélange ; avant, elle aurait pour effet principal de volatiliser l'iode

libre présent avant toute réaction sur le chlorure d'argent. On constate alors que le filtrat ne réagit plus avec l'iodure de potassium en milieu neutre, mais qu'il réagit encore très nettement dès que l'on acidule le mélange. Cette libération d'iode dans ces nouvelles conditions ne nous paraît plus pouvoir s'expliquer par l'hypothèse de Berthelot. L'ébullition entraînerait, en effet, la disparition du chlore libre s'il s'en était formé et par suite la disparition de toute propriété oxydante. Si l'on admet notre hypothèse, au contraire, on peut concevoir que l'ébullition d'une solution contenant de l'acide hypoiodeux provoque sa décomposition en acides iodhydrique et iodique. Une objection demeure cependant : ces ions I^- et IO_3^- en milieu acide devraient réagir ensemble pour libérer de l'iode sans addition d'acide. Ce fait nous paraît pouvoir s'expliquer, après les travaux de Abel et Putzey (¹), par la très grande dilution des liqueurs et la très faible acidité du milieu ; la réaction



aboutit, en effet, à donner des solutions qui sont environ millinormales en acide chlorhydrique.

Voici d'autres réactions qui achèvent de caractériser la présence de l'acide iodique dans le filtrat d'un mélange d'iode et de chlorure d'argent, préalablement soumis à l'ébullition.

Tout d'abord, ce filtrat, évaporé à sec, laisse un résidu blanc, ce qui n'existerait pas si la réaction ne faisait que mettre du chlore en liberté. De plus, ce résidu blanc calciné devient jaune et laisse finalement un dépôt brun d'iode caractérisable par le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ou l'empois d'amidon. Or, on sait que l'acide iodique

(¹) ABEL et STADLER, *Z. phys. Chem.*, 122 (1926), 49; ABEL et HILFERDING, *Z. phys. Chem.*, 136 (1928), 186; PUTZEY, *Ann. Soc. Scient. Bruxelles*, 47 (1927), 159.

calciné donne d'abord de l'anhydride iodique puis de l'iode ⁽¹⁾.

Le même filtrat, additionné de sulfite de sodium et d'acide azotique, chauffé à l'ébullition, présente, au bout de quelques instants, une coloration brune d'iode qui disparaît ensuite ⁽²⁾.

Ces dernières réactions nous paraissent en contradiction avec l'hypothèse de Berthelot. En effet, dans l'hypothèse d'une substitution directe de l'iode au chlore, il ne reste plus d'iode libre ou combiné dans le liquide après décoloration totale; or, les réactions précédentes libèrent de l'iode sans qu'on ait ajouté aucun composé iodé.

Pour achever cette première étude qualitative, remarquons encore que le précipité résultant de l'action de l'iode sur le chlorure d'argent ne contient pas d'iodate: chauffé avec de l'acide azotique qui est capable de dissoudre l'iodate d'argent et additionné, une fois refroidi, d'iodure de potassium, il ne présente aucune libération d'iode. Les ions IO_3^- sont tous en solution à l'état d'acide iodique, ce qui est tout à fait conforme aux solubilités respectives des chlorure et iodate d'argent.

B. — Expériences quantitatives.

1^o DOSAGE DE L'ACIDITÉ TOTALE

Si le mécanisme de la réaction de l'iode sur le chlorure d'argent en milieu aqueux est bien celui que nous supposons et si cette réaction peut être représentée par la relation



il doit être possible de doser dans le filtrat du mélange une quantité d'ions H^+ égale au nombre d'atomes d'iode intro-

⁽¹⁾ PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 1, 735.

⁽²⁾ PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 1, 747.

duits primitivement ; l'acide iodique est, en effet, un acide fort tout comme l'acide iodhydrique.

Mode opératoire. — Pour faire ces essais de dosage d'acidité, nous avons mis en présence une quantité mesurée d'eau d'iode et un très grand excès de chlorure d'argent en suspension dans l'eau.

Le chlorure d'argent utilisé était obtenu en précipitant une solution d'azotate d'argent par une solution de chlorure de sodium neutre ; le précipité obtenu était lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent. Ces manipulations se faisaient à l'abri de la lumière pour obtenir un chlorure d'argent exempt de toute réduction.

Pour faciliter cette réaction en milieu hétérogène, iode dissous, chlorure en suspension, le mélange était mis, dans nos premières expériences, dans des flacons bouchés à l'émeri et soumis à une rotation de 200 à 300 tours à la minute. Malgré cette agitation, la réaction demeure très lente ; il nous est arrivé de faire les dosages plusieurs jours après la mise en contact.

Pour faire le dosage, nous attendions toujours la décoloration complète du liquide ; de plus, une fois décoloré, le mélange était soumis à l'ébullition avant filtration. Cette ébullition avait pour but d'achever rapidement la décomposition de l'acide hypoiodeux en acides iodique et iodhydrique, cette deuxième étape étant très lente, comme nous l'étudierons plus loin. En effet, si théoriquement, un dosage de l'acidité est possible après la première réaction :



et si l'on devrait obtenir alors les mêmes résultats numériques, nous avons cependant préféré effectuer ce dosage après la disparition complète de l'acide hypoiodeux, celui-ci ayant une action décolorante sur les indicateurs.

La solution basique utilisée a été une solution de baryte, filtrée au moment des expériences ; elle présente ainsi l'avantage d'être exempte de gaz carbonique.

L'indicateur employé a été le rouge de méthyle ajouté au moment du dosage, après que le mélange avait été porté à l'ébullition ; le mélange était remis en ébullition avant l'addition des dernières gouttes de baryte pour éviter que le virage ne soit influencé par le gaz carbonique de l'air.

C'est qu'en effet, dans tous nos essais, les quantités d'acide à doser ont toujours été très faibles : l'iode est peu soluble dans l'eau et la réaction est très lente. Dans ces conditions, nous avons dû éliminer toutes les causes d'erreurs, même faibles. C'est ainsi que dans nos dernières mesures, nous nous sommes servis de ballons dont le col était étiré et que nous fermions au chalumeau après introduction des produits, afin d'éviter les pertes d'iode possibles provenant d'absorption par la vaseline utilisée pour graisser les bouchons émeris des flacons primitivement employés.

Une autre source d'erreurs est l'eau distillée. Nous avons dû nous servir d'eau bidistillée et nous avons vérifié soigneusement sa neutralité avant chaque série d'expériences. Pour cela, nous faisons des prises identiques d'une solution d'acide sulfurique titrée. Ces différentes prises étaient dosées avec la même eau de baryte, après addition de quantités variées de l'eau à vérifier. Pour une eau un peu alcaline, nous trouvions des quantités de baryte d'autant plus faibles que nous avions ajouté davantage d'eau distillée avant de faire le dosage.

Ces expériences de vérification nous ont d'ailleurs amenée à constater que l'attaque des verres ordinaires par l'eau était assez importante pour être une cause d'erreur sensible dans nos expériences où les quantités d'acide à doser étaient très faibles et où, de plus, les produits restaient assez longtemps en contact avec le verre. Pour éviter cette attaque, nous avons employé de la verrerie en pyrex ou en sibor, ces deux derniers étant très peu attaqués par l'eau ; de plus, nous nous sommes astreinte à faire un ballon témoin dans lequel nous conservions de l'eau distillée pendant tout le temps que

durait la réaction et nous redosions cette eau au moment où nous arrêtions la réaction dans les autres tubes.

TABLEAU XIV

Composition du mélange	Titre de l'eau de baryte	Quantité de baryte	
		théorique	versée
100 cm ³ d'eau d'iode de titre atomique 0,0015 ; ClAg en excès.	0,0487	3,08	3,0
100 cm ³ d'eau d'iode de titre atomique 0,001725 ; ClAg en excès.	0,0294	5,86	5,80 5,85

Les résultats cités dans le tableau précédent, à titre d'exemple, ainsi que ceux que nous avons obtenus et que nous croyons inutile de rapporter, résultats qui ont été très constants, une fois toutes les causes d'erreurs éliminées, nous permettent de tirer la conclusion suivante : Un mélange d'iode et de chlorure d'argent possède, après réaction totale, une acidité correspondant exactement au nombre d'atomes d'iode entrés en réaction.

D'après notre hypothèse sur le mécanisme de l'action de l'iode sur le chlorure d'argent, l'acidité ainsi dosée est due pour 5/6 à de l'acide chlorhydrique et pour 1/6 à de l'acide iodique. Nous avons également voulu doser ce dernier.

2^o DOSAGE DE L'ACIDE IODIQUE

Mode opératoire. — Au filtrat provenant d'un mélange d'iode et de chlorure d'argent complètement décoloré, soumis à l'ébullition et dans lequel l'absence d'acide hypiodieux a été vérifiée, on ajoute un excès d'iodure de potassium, et

l'on acidule. L'iode ainsi libéré est ensuite dosé par l'anhydride arsénieux en excès en présence de bicarbonate de sodium.

Résultats numériques. — 20 cm³ d'un mélange formé de 250 cm³ d'eau d'iode de titre 0,00125 et de chlorure d'argent en excès, nous ont donné, après le traitement indiqué ci-dessus, une quantité d'iode correspondant à 2,55 cm³ d'iode centinormale, tandis que 20 cm³ de l'eau d'iode utilisée correspondaient à 2,55 cm³.

Si l'on admet la formule :



la réaction de l'acide iodique sur l'acide iodhydrique étant, par ailleurs, représentée par l'équation :



on voit que tout l'iode primitif est régénéré et que l'on doit retrouver, aux erreurs d'expériences près, le même pouvoir oxydant : c'est bien ce que nous avons obtenu.

CHAPITRE V

Etude cinétique de l'action de l'iode sur le chlorure d'argent.

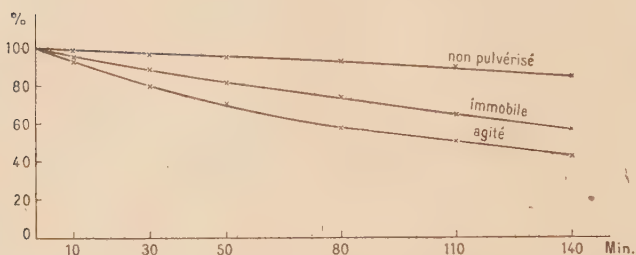
Après avoir étudié le mécanisme de la réaction de l'iode sur le chlorure d'argent, nous en avons étudié les conditions. Remarquons tout d'abord que la disparition du pouvoir oxydant se manifeste pour ce mélange, comme pour les solutions argentiques d'iode ; mais, avant d'étudier la vitesse de cette disparition, il est important de noter l'influence de l'état physique du chlorure d'argent, une pulvérisation très fine favorise la réaction, l'agitation du mélange aussi.

A. Influence de l'état physique du chlorure d'argent et de l'agitation du mélange.

Nous avons réuni, dans le tableau suivant, trois courbes de pouvoir oxydant montrant l'influence de ces deux facteurs : les trois séries ont été faites avec la même eau d'iode et le même poids de chlorure d'argent, provenant d'une même précipitation ; mais, dans l'un des mélanges, le chlorure, après dessiccation à l'étuve, n'a été broyé que grossièrement, pour les deux autres, au contraire, on l'avait finement pulvérisé ; enfin, l'un de ces deux derniers mélanges a été maintenu immobile après une première agitation, tandis que l'autre était soumis à une rotation d'environ 300 tours à la minute, en même temps que le mélange contenant le chlorure non pulvérisé.

TABLEAU XV

0,001575 I + 0,00740 ClAg



Temps en minutes	Pouvoir oxydant		
	Mélange n° 1 pulvérisé et immobile	Mélange n° 2 pulvérisé et agité	Mélange n° 3 non pulvérisé et agité
10	95	93	99
30	89	79	96
50	81	70	94
80	73	57	92
110	64	50	89
140	56	42	83

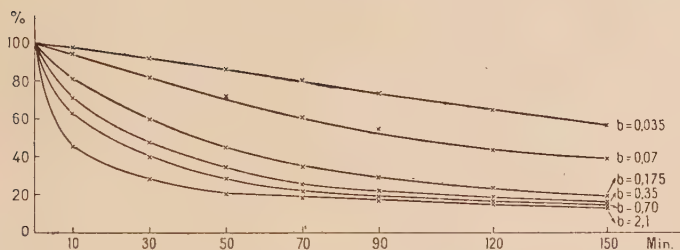
Température 22°

Les résultats précédents nous ont conduite à prendre un certain nombre de précautions dans l'étude expérimentale des autres facteurs influant sur la vitesse de disparition du pouvoir oxydant : le chlorure d'argent utilisé pour une série d'essais comparatifs provenait toujours d'une même précipitation, et, après pulvérisation, on le passait au tamis ; de plus, les divers mélanges étaient soumis à la même rotation pendant toute la durée de l'expérience, la rotation étant seulement interrompue le temps nécessaire pour permettre les prélèvements ; ces interruptions, de courte durée, ne se sont pas manifestées sur les courbes.

Le temps pris pour origine était le commencement de la rotation qui succédait d'ailleurs très rapidement à la mise en contact.

B. — Influence de la quantité de chlorure d'argent.

TABLEAU XVI
0,00124 I + a ClAg



Temps en min.	Pouvoir oxydant					
	$a=0,0016$ $b=0,35$	$a=0,0032$ $b=0,070$	$a=0,0081$ $b=0,175$	$a=0,0162$ $b=0,350$	$a=0,0325$ $b=0,700$	$a=0,0975$ $b=2,100$
10	97	95	81	71	63	45
30	92	82	60	48	40	29
50	86	72	45	35	29	21
70	81	61	35	26	22	19
90	74	55	29	22	19	18
120	65	44	24	18	17	16
150	57	39	19	16	15	14
Température 21°						
Rotation : 320 tours par minute						
$a = 0,0464 b.$						

Les courbes et le tableau précédents appellent quelques remarques.

La vitesse de disparition du pouvoir oxydant croît d'abord très rapidement avec la quantité de chlorure d'argent, puis beaucoup moins ; cette influence est due vraisemblablement

à une plus grande facilité de dissolution quand augmente la surface du chlorure en contact avec l'eau ; l'acide iodhydrique provenant de la réaction d'hydrolyse s'attaque sans doute principalement au chlorure dissous, de préférence au chlorure solide.

Il est intéressant de remarquer que les courbes de pouvoir oxydant des mélanges d'iode et de chlorure d'argent ont la même allure que les courbes obtenues avec les solutions d'iode et de sels solubles d'argent. Cependant les courbes ci-dessus ne correspondent plus aux mêmes réactions. En effet, dans ces derniers essais, le mélange ne se décolore que lentement ; les trois premiers essais étaient encore colorés à la fin de notre étude, le cinquième n'était incolore qu'au bout de deux heures, le dernier au bout d'une heure et demie. C'est donc que la réaction



n'est pas instantanée, sans doute à cause de la très faible solubilité du chlorure. Les courbes obtenues correspondent, dans le cas du chlorure, à deux réactions simultanées : la deuxième étape de disparition de l'acide hypoiodeux commence avant que la première, disparition de l'iode libre, ne soit terminée puisque le pouvoir oxydant décroît dès le début, bien avant la décoloration. On n'observe cependant pas de point d'inflexion dans les courbes au moment où la première réaction est achevée et où la seconde se poursuit seule. Il est vrai que la première réaction ne modifie pas le pouvoir oxydant : deux atomes d'iode correspondent à une molécule d'acide hypoiodeux, et, d'autre part, la quantité d'acide hypoiodeux demeure faible, de telle sorte que les variations de quantités ne modifient pas la vitesse de réaction, la quantité de chlorure d'argent en excès, qui est très grande, reste le facteur prépondérant.

C. — Influence des électrolytes.

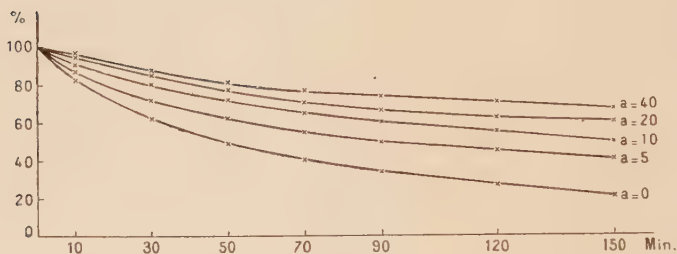
Ayant utilisé, dans une de nos expériences, du chlorure d'argent préparé par précipitation d'une solution d'azotate d'argent par un excès de chlorure de sodium, sans que le précipité obtenu ait été séparé de la liqueur dans laquelle il avait pris naissance, nous avons remarqué la lenteur de la décoloration. Il nous a semblé que la présence de chlorure de sodium pouvait être la cause de ce retard. En effet, si l'on considère la réaction de l'iode sur le chlorure d'argent comme ayant lieu entre les ions I^- provenant de l'hydrolyse de l'iode et les ions Ag^- provenant de la dissolution du chlorure d'argent, l'ionisation du chlorure d'argent et, par suite, l'action de l'iode sur ce dernier, est contrariée par la présence, dans la solution, d'ions Cl^- provenant de l'ionisation du chlorure de sodium. Par contre, il semble que l'azotate de potassium doive être sans action.

L'influence du chlorure de sodium peut, d'ailleurs, être mise facilement en évidence d'une façon qualitative. Si l'on met, dans une série de tubes à essai, une même quantité de chlorure d'argent parfaitement exempt de chlorure de sodium, une solution saturée de chlorure de sodium en quantité variable et 5 cm³ d'une même eau d'iode, le volume final étant le même grâce à une addition préalable d'eau distillée, on constate, et cela d'autant mieux si l'on a ajouté quelques gouttes d'empois, que les tubes ne contenant pas de chlorure de sodium se décolorent assez rapidement, en quelques minutes ; par contre, ceux qui contiennent 1 cm³ de solution de chlorure de sodium sont encore colorés plusieurs heures après et ceux qui contiennent 5 cm³ mettent plusieurs jours pour se décolorer complètement.

Cette action retardatrice se manifeste dans les courbes de pouvoir oxydant. Le tableau suivant contient les résultats d'une série d'essais correspondant à du chlorure de potassium qui a une action analogue à celle du chlorure de sodium, comme on pouvait le prévoir.

INFLUENCE DU CHLORURE DE POTASSIUM

TABLEAU XVII



Temps en minutes	Pouvoir oxydant				
	a = 0 b = 0	a = 5 b = 0,026	a = 10 b = 0,052	a = 20 b = 0,104	a = 40 b = 0,208
10	83	87	91	95	97
30	62	72	80	85	87
50	49	62	72	77	81
70	40	55	65	70	77
90	34	49	60	66	73
120	27	45	55	62	70
150	21	40	49	59	66

$b = 0,0052 a$

Température 21°
Rotation : 280 tours par minute

INFLUENCE DE L'AZOTATE DE POTASSIUM

Nous avons voulu vérifier expérimentalement que l'action retardatrice du chlorure de potassium est bien particulière aux ions Cl^- , ainsi que le faisait prévoir le raisonnement théorique que nous avons exposé plus haut. Voici une série

de mesures qui montrent que l'azotate de potassium est sans action. Elles portent sur deux mélanges identiques sauf que l'un d'eux contient une solution de nitrate de potassium et l'autre le même volume d'eau distillée.

TABLEAU XVIII

1° 0,00157 I + 0,0074 ClAg + aq

2° 0,00157 I + 0,0074 ClAg + 0,049 NO³K

Temps en minutes	Pouvoir oxydant	
	sans nitrate	avec nitrate
0	3,15	3,15
10	2,95	2,95
30	2,50	2,55
50	2,20	2,20
80	1,80	1,80
110	1,60	»
140	1,30	1,25

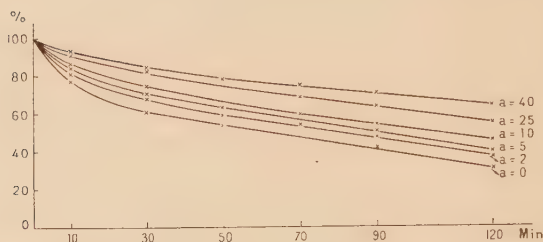
Rotation : 300 tours par minute
Température 22°

Les prises d'essai ont été de 20 cm³ et nous avons exprimé les pouvoirs oxydants de ces échantillons en centimètres cubes d'iode centinormale.

D. — Influence de l'acidité.

L'influence de l'acidité ayant été très importante sur l'évolution des liqueurs d'iode et de sels solubles d'argent, nous avons repris cette étude à propos du chlorure insoluble.

TABLEAU XIX



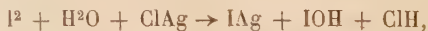
Temps en min.	Pouvoir oxydant					
	$b=0$ $a=0$	$b=2$ $a=0,0434$	$b=5$ $a=0,108$	$b=10$ $a=0,217$	$b=25$ $a=0,542$	$b=40$ $a=0,868$
10	77	81	84	86	91	93
30	61	68	70	74	83	84
50	54	59	63	»	»	77
70	»	54	»	59	68	74
90	41	47	50	54	63	70
120	30	36	39	45	54	63

$a = 0,0217 \text{ } b$

Température 21°
Rotation : 320 tours par minute

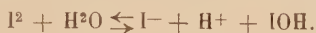
L'acidité retarde donc la vitesse de la réaction de l'iode sur le chlorure d'argent. Ce résultat est d'autant plus remarquable que nous avons trouvé, au contraire, une influence accélérante pour les solutions argentiques d'iode à sels d'argent soluble. De plus, cette action retardatrice ne semble pas présenter de maximum. D'où vient cette différence?

Elle nous semble pouvoir s'expliquer grâce à la remarque faite au début de cette étude particulière du chlorure : la première étape de la réaction :



n'est plus instantanée comme dans les cas précédents. Dès lors, on peut concevoir que l'action retardatrice de l'acidité

s'exerce sur cette première étape et non sur la seconde, qui n'est retardée que parce qu'elle succède à la première. En effet, l'équilibre d'hydrolyse en donnant naissance à de l'acide iodhydrique engendre des ions H^+ , et cet équilibre peut être représenté par la formule suivante, si l'on néglige l'ionisation très faible de l'acide hypoiodeux :



Il apparaît donc que l'addition d'ions H^+ , provoquée par l'addition d'un acide, doit contrarier l'hydrolyse et, par suite, retarder l'action de l'iode sur le chlorure d'argent qui se fait par l'intermédiaire de cette hydrolyse.

Dans le cas de solutions iodées de sels d'argent solubles, la première étape étant instantanée, l'influence retardatrice de l'acidité ne peut se manifester; la réaction conserve une vitesse pratiquement infinie malgré la présence d'acide.

En résumé, l'acidité ralentirait la première étape, ce qui n'est appréciable que dans le cas où cette étape a une vitesse mesurable; et, au contraire, elle accélérerait la seconde, cette accélération de la seconde ne pouvant se manifester que dans le cas où la première demeure pratiquement instantanée. Nous verrons d'ailleurs, dans l'étude que nous ferons du bromure et de l'iodate d'argent, des résultats qui confirment cette façon de voir.

Avant d'aborder cette étude d'autres sels insolubles d'argent, nous étudierons encore l'influence de la lumière sur la réaction de l'iode sur le chlorure d'argent.

E. — Influence de la lumière.

Pour étudier l'influence de la lumière, après avoir effectué une série de pesées égales d'un même chlorure d'argent, nous exposons certains échantillons en plein soleil, une demi-heure environ, jusqu'à un noircissement très accentué, le chlorure étant d'ailleurs secoué de temps en temps pour que les rayons lumineux puissent atteindre toute la masse.

Ces différents échantillons nous servaient ensuite à constituer des mélanges absolument identiques par ailleurs.

Les résultats que nous relatons ci-dessous portent sur quatre essais parallèles ; ils montrent qu'aux erreurs d'expérience près, le chlorure d'argent insolé se comporte de la même façon que le chlorure soigneusement conservé à l'abri de la lumière.

Les prélèvements ont été de 20 cm³ et leur pouvoir oxydant est exprimé dans le tableau suivant en centimètres cubes d'iode centinormale.

TABLEAU XX

0,00204 I + 0,0156 ClAg.

Temps en minutes	Pouvoir oxydant			
	insolé	insolé	non insolé	non insolé
0	4,10	4,10	4,10	4,10
10	3,80	3,85	3,80	3,80
30	3,30	3,40	3,35	3,35
50	3,00	3,05	2,95	3,00
70	2,65	2,65	2,55	2,65
90	2,30	2,30	2,25	2,30
120	1,95	1,95	1,90	1,95
150	1,65	1,65	1,60	1,65
Température 22°				
Rotation : 300 tours par minute				

CHAPITRE VI

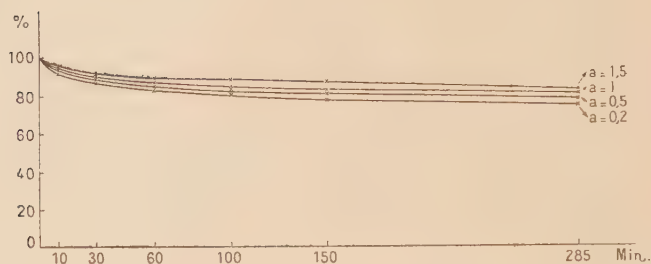
Mécanisme et cinétique de l'action de l'iode sur le bromure d'argent.

Pour généraliser les résultats de notre étude sur l'action de l'iode sur le chlorure d'argent en suspension dans l'eau, nous avons voulu vérifier que l'action de l'iode sur un autre sel insoluble d'argent s'effectuait suivant le même mécanisme. Nous avons choisi le bromure d'argent, sel d'argent encore moins soluble que le chlorure.

Nous ne rapporterons pas les détails de notre étude qualitative ; nous donnons seulement ci-dessous deux tableaux correspondants à deux séries d'expériences. Dans le premier, sont rassemblés les pouvoirs oxydants de diverses solutions aqueuses d'iode contenant en suspension des quantités variables de bromure d'argent ; le second montre l'influence de l'acidité sur la vitesse de la réaction.

Influence de la quantité de bromure.

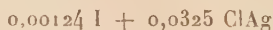
TABLEAU XXI
 $0,0021 \text{ I} + b \text{ BrAg}$



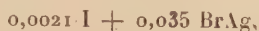
Temps en minutes	Pouvoir oxydant			
	$a = 0,2$ $b = 0,007$	$a = 0,5$ $b = 0,0175$	$a = 1$ $b = 0,035$	$a = 1,5$ $b = 0,0525$
10	95	94	93	92
30	92	90	89	87
60	89	87	86	83
100	88	84	83	80
150	87	82	80	77
285	82	80	77	74
$b = 0,035 a$				
Température 21° Rotation : 270 tours par min.				

Ce premier tableau, tout en montrant que la quantité de bromure d'argent présente accélère la réaction, permet de voir combien la vitesse de disparition du pouvoir oxydant est plus lente, toutes choses égales d'ailleurs, dans le cas du bromure que dans le cas du chlorure,

Si l'on compare l'évolution des mélanges répondant l'un à la formule :



et étudié précédemment ⁽¹⁾, l'autre, à la formule :



et étudié ci-dessus, mélanges qui correspondent tous les deux à des concentrations moléculaires en chlorure et bromure sensiblement équivalentes, on voit qu'on trouve encore 80 o/o du pouvoir oxydant primitif au bout de 150 minutes dans le cas du bromure et seulement 15 o/o dans le cas du chlorure ; cela malgré que l'eau d'iode soit deux fois plus concentrée pour le bromure, ce qui est cependant un facteur d'accélération de la disparition du pouvoir oxydant.

Cette différence de vitesse nous paraît devoir s'expliquer ici par la différence de solubilité des deux sels et non plus par la différence de force des acides comme dans les cas des acétate et benzoate comparés à l'azotate. En effet, l'acide bromhydrique n'est pas un acide faible : il a une ionisation au moins égale à celle de l'acide chlorhydrique et sa neutralisation donne lieu à un « grand dégagement de chaleur, supérieur même à celui que l'on observe avec l'acide chlorhydrique » ⁽²⁾. Mais les solubilités des chlorure et bromure d'argent sont très différentes. Un litre d'eau dissout $1,18 \cdot 10^{-5}$ molécules-grammes de ClAg à 18° ⁽³⁾ et seulement $0,99 \cdot 10^{-6}$ de BrAg à 25° ⁽⁴⁾.

Remarquons d'ailleurs que malgré cette grande insolubilité du bromure d'argent, l'explication théorique exposée à propos du chlorure conserve sa valeur. L'iodure est encore moins soluble que le bromure d'argent : un litre d'eau dissout seulement $1,5 \cdot 10^{-8}$ molécule-gramme d'iodure à 20°8 ⁽⁵⁾ et, d'autre part, la réaction :



est exothermique.

⁽¹⁾ p. 105.

⁽²⁾ PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 1, 626.

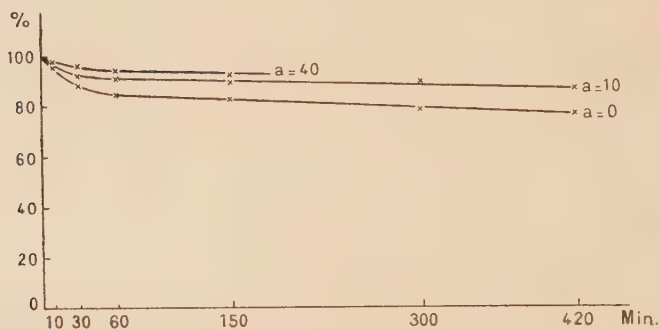
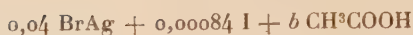
⁽³⁾ KOHLRAUSCH et ROSE, *Z. f. phys. Chem.*, 12 (1893), 234.

⁽⁴⁾ WHITNEY et MELCHER, *Amer. Chem. Soc.*, (1903), 69.

⁽⁵⁾ KOHLRAUSCH et DOLEZALEKZ, *Z. phys. Chem.*, 50 (1905), 356.

B. — Influence de l'acidité.

TABLEAU XXII



Temps en minutes	Pouvoir oxydant		
	$a = 0$ $b = 0$	$a = 10$ $b = 0,21$	$a = 40$ $b = 0,84$
10	96	97	97
30	88	92	96
60	85	91	94
150	82	89	92
300	77	88	»
420	74	84	»
$b = 0,021 a$ Température 19°5 Rotation : 230 tours par minute			

L'addition d'acide acétique retarde donc l'action de l'iode sur le bromure d'argent.

Cette dernière particularité montre, ainsi que nous le faisions prévoir, que l'action de l'iode sur le bromure est tout à fait analogue à celle de l'iode sur le chlorure d'argent. Dans les deux cas, la réaction est provoquée par l'action des

ions I^- provenant de l'hydrolyse de l'iode sur les ions Ag^+ provenant de la dissolution très faible mais réelle du sel d'argent halogéné. La vitesse de réaction est d'autant plus petite que la solubilité est moindre ; mais, même dans le cas du bromure d'argent, elle demeure très appréciable.

CHAPITRE VII

Mécanisme et cinétique de l'action de l'iode sur l'iodate d'argent.

Il nous a enfin paru intéressant d'étudier l'action de l'iode sur l'iodate d'argent puisque nous avons déjà eu l'occasion d'y faire allusion au cours de notre étude sur l'azotate.

La solubilité de l'iodate d'argent, tout en restant faible, est nettement plus grande que celle du chlorure et du bromure. Un litre d'eau dissout, à 20°, $1,5 \cdot 10^{-4}$ molécule-gramme d'iodate (1).

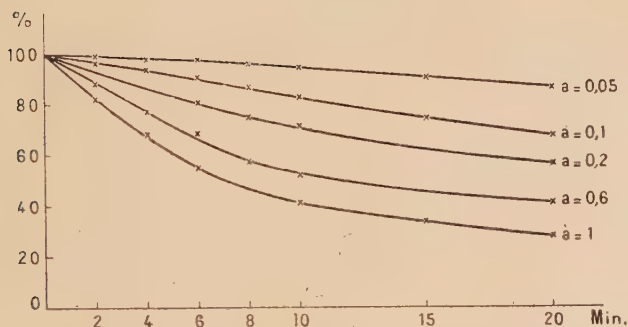
L'action de l'iode sur ce sel, tout en conservant le même mécanisme, est, par suite, beaucoup plus rapide que sur les deux autres. Cette plus grande vitesse d'action est manifestée qualitativement par la décoloration assez rapide des mélanges d'eau d'iode et d'iodate, tandis que les mélanges d'eau d'iode et de chlorure ou de bromure restaient colorés très longtemps. Le tableau suivant montre que le pouvoir oxydant évolue avec des vitesses plus petites, mais comparables à celles que nous avons observées avec les sels d'argent solubles.

Dans ces dernières expériences, les mélanges n'ont pu être agités mécaniquement. La rapidité de la réaction ne permet plus ici de prendre le temps de remettre les flacons sur l'appareil agitateur. Nous nous sommes contentée de secouer à la main les flacons, au début de la réaction et avant chaque prise. Nous n'avons pas cherché à perfectionner davantage notre technique puisque nous avons étudié en détail, sur le chlorure, l'action de l'iode sur un sel insoluble d'argent.

(1) BOTTGER, *Z. phys. Chem.*, **46** (1903), 602.

Influence de la quantité d'iodate.

TABLEAU XXIII



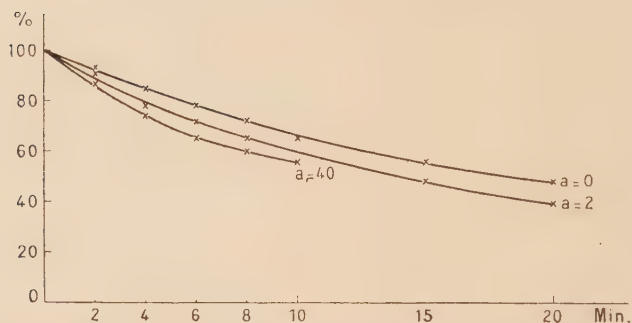
Temps en minutes	Pouvoir oxydant				
	$a = 0,05$ $b = 0,0012$	$a = 0,1$ $b = 0,023$	$a = 0,2$ $b = 0,047$	$a = 0,6$ $b = 0,141$	$a = 1$ $b = 0,235$
2	99	96	»	88	83
4	98	94	»	77	68
6	98	91	81	69	55
8	96	87	75	57	»
10	95	83	72	52	41
15	91	75	»	»	34
20	87	68	57	41	28
$b = 0,023 a$			Température 20°		

Influence de l'acidité.

L'acide acétique a une action nettement accélératrice sur l'évolution des solutions d'iode et d'iodate d'argent, comme le montrent le tableau et les courbes suivants. Nous retrouvons ici l'influence accélératrice de l'acidité sur la trans-

formation de l'acide hypoiodeux ; l'influence retardatrice observée dans le cas des chlorure et bromure ne se manifeste plus ici ; la première étape de la réaction est trop rapide et échappe à cette influence.

TABLEAU XXIV



Temps en minutes	Pouvoir oxydant		
	$a = 0$ $b = 0$	$a = 2$ $b = 0,054$	$a = 40$ $b = 1,08$
2	93	91	87
4	85	78	74
6	78	72	65
8	72	65	60
10	65	»	56
15	56	48	»
20	48	39	»
$b = 0,027 a$		Température 22°	

En terminant cette étude de l'action de l'iode sur l'iodate d'argent, nous tenons à remarquer que les résultats obtenus n'infirment en rien la valeur trouvée par Sammet ⁽¹⁾ pour la constante de l'équilibre :



Cet auteur, pour réaliser ses équilibres, utilise dans certaines de ses expériences, des milieux aqueux contenant en suspension de l'iodure et de l'iodate d'argent qu'il additionne d'iode libre. Sammet croyait être, dans ces conditions, à l'abri de la formation d'acide hypoiodeux à cause de la concentration en ions H^+ . Notre étude montre que si l'acidité accélère la disparition de l'acide hypoiodeux, son apparition est cependant réelle ; son existence, bien que transitoire, persiste longtemps. Mais l'auteur attend cinq à dix semaines avant de titrer ses mélanges et, de plus, il chauffe les solutions avant d'y procéder ... ; c'est donc bien un équilibre entre ions I^- et IO_3^- qu'il étudie ensuite.

(1) SAMMET, *Z. Phys. Chem.*, 53 (1905), p. 641.

CONCLUSIONS

On sait, depuis longtemps, que l'action de l'iode sur l'azotate d'argent, en solution dans l'eau, donne naissance à de l'iodure et de l'iodate d'argent.

1° Nos expériences ont mis en évidence le mécanisme de cette transformation. Une première étape instantanée correspond à la rupture de l'équilibre d'hydrolyse



provoquée par la précipitation de l'iodure d'argent suivant :



Une seconde étape semble consister en la décomposition de l'acide hypoiodeux



avec précipitation des ions I^- et IO^{3-} apparus.

2° Nous avons montré, de plus, que la fin de la première étape peut être précisée analytiquement. Une eau d'iode, additionnée d'empois, se décolore quand on y a versé un nombre de molécules d'azotate d'argent égal à la moitié du nombre des atomes d'iode présents, c'est-à-dire au moment où la réaction



est achevée.

3° Pour des solutions iodo-iodurées suffisamment concentrées, environ décimolaires, nos observations nous ont fait découvrir l'existence de deux virages : 1° une décoloration de l'empois après avoir versé dans l'échantillon un nombre de molécules d'azotate d'argent égal au nombre de molécules

d'iode présentes; 2° un second virage du brun-chocolat au jaune franc après une nouvelle affusion d'un nombre de molécules d'azotate égal à la moitié du nombre des atomes d'iode présents.

Les solutions iodo-iodurées diluées ne permettent pas d'observer avec netteté le premier des deux virages précédents; pour des liqueurs environ centinormales, le second seul subsiste.

4° Les virages ainsi observés permettent l'hypothèse suivante: en solutions concentrées, des ions I^- seraient absolument nécessaires à la coloration bleue de l'empois et ces ions I^- n'existeraient plus après la précipitation de l'iodure par l'azotate d'argent. En solutions diluées, au contraire, la présence de ces ions ne serait plus aussi rigoureusement nécessaire, ou plutôt, à cause de la très grande dilution, ils existeraient encore après la précipitation de l'iodure de potassium à l'état d'iodure d'argent.

5° Notre étude détaillée du mécanisme de l'action de l'iode sur l'azotate d'argent nous a permis ensuite d'expliquer les irrégularités constatées dans les dosages iodométriques de l'argent. Elle montre, en particulier, pourquoi le meilleur dosage consiste à verser la solution argentique dans une liqueur d'iodure de potassium additionnée d'une goutte d'une solution alcoolique d'iode. Cette addition d'iode est nécessaire, mais elle doit être assez faible pour qu'une seule goutte de la solution d'azotate d'argent suffise à la détruire par réaction chimique (réaction 4).

6° Nous avons étudié ensuite les conditions de la disparition de l'acide hypoiodeux qui constitue la deuxième étape de vitesse lente et mesurable. Cette disparition est accélérée par la concentration en sel d'argent et la température, ralentie par la dilution.

7° Dans notre seconde partie, l'étude comparative de diverses solutions argentiques d'iode a montré, outre l'identité du mécanisme de la réaction, le rôle de l'anion du sel

d'argent utilisé : toutes choses égales d'ailleurs, les sels d'acides forts provoquent une disparition plus rapide du pouvoir oxydant.

8^o Il ressort également de nos expériences que l'addition d'un acide à une solution argentique d'iode provoque une accélération de la vitesse de réaction ; mais, ce qui est remarquable, cette accélération présente un maximum.

9^o Cette étude des solutions argentiques d'iode acidulées nous a conduite à envisager l'action de l'anhydride arsénieux sur un iodate en milieu acide. Nous avons expliqué pourquoi « l'iodate, stable vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et de « l'anhydride arsénieux agissant séparément, se laisse « réduire très facilement par le mélange de ces deux acé-
« tifs ». Le problème avait été posé par M. Liévin⁽¹⁾. Il nous est apparu que le mécanisme de cette décomposition est une réaction cyclique dans laquelle l'anhydride arsénieux est consommé, et non une réaction catalytique.

10^o Enfin, pour les sels insolubles d'argent, nous avons montré que l'action de l'iode sur ces sels en suspension dans l'eau a le même mécanisme que l'action de l'iode sur les sels solubles.

La seule différence d'avec les sels solubles est que la première étape n'est plus instantanée ; cette différence, causée par la faible solubilité du sel d'argent, explique l'influence de l'acidité qui, dans le cas des chlorure et bromure d'argent, ralentit la disparition du pouvoir oxydant tandis qu'elle l'accélère dans le cas des sels solubles. Un état intermédiaire est présenté par l'iodate d'argent : les deux étapes sont encore simultanées mais l'acidité a de nouveau une influence accélératrice.

11^o D'une façon très spéciale, nous avons établi, pour le chlorure, que, contrairement à ce que pensait Berthelot, l'action de l'iode sur le chlorure d'argent n'était pas une

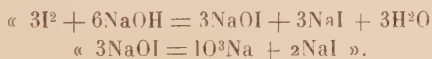
(1) LIÉVIN, *Les solutions alcalines d'iode*, 141.

substitution directe de l'iode au chlore. Au total, la réaction est représentée par la formule :

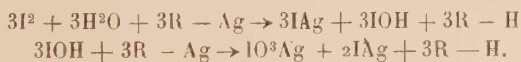


Il nous paraît intéressant de rapprocher cette action de l'iode sur le chlorure et le bromure d'argent des résultats signalés récemment par Montignie ⁽¹⁾ sur « l'action de l'iodure de potassium sur des composés nettement insolubles ». Ces travaux, comme les nôtres, confirment le fait que l'insolubilité d'un produit ralentit sa réaction sur d'autres corps mais ne l'empêche pas ; une insolubilité est, en réalité, une très faible solubilité.

En terminant cette étude des solutions argentiques d'iode, un rapprochement s'impose avec l'étude des solutions alcalines d'iode faite par M. Liévin. Ce dernier a montré que, s'il se forme toujours un iodate, l'iode ne réagit pas sur les alcalis d'une façon simple. La complexité de la réaction se manifeste par une série d'anomalies ; ce qui amène M. Liévin à conclure : « Le phénomène n'est pas exactement traduit par les deux équations classiques :



Par contre, l'oxydation de l'iode provoquée par les sels d'argent en milieux aqueux nous a semblé s'expliquer complètement par les deux relations :



Le mécanisme apparaît donc plus simple dans ce dernier cas, vraisemblablement parce que les ions I^- sont précipités à l'état d'iodure d'argent, ce qui les empêche de donner lieu à de nouveaux équilibres.

Dans le cas d'un sel soluble d'argent, on a deux étapes nettement distinctes ; dans le cas d'un sel insoluble, si elles

⁽¹⁾ MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1 (1934), 1405.

sont simultanées, la marche de la réaction n'en paraît cependant pas modifiée.

Le parallèle précédent nous amène à constater aussi que, dans l'évolution des solutions alcalines d'iode, pas plus que dans l'évolution des solutions argentiques, on n'a trouvé de raisons de conclure à l'existence d'un composé oxygéné de l'iode, intermédiaire entre l'acide hypoiodeux et l'acide iodique.

En terminant, remarquons que le mécanisme de l'action de l'iode sur les sels d'argent en milieu aqueux est une vérification de plus du mode d'action de l'eau d'iode par transformation préalable en acide hypoiodeux et de la différence essentielle qui existe entre les ions I^- et l'iode métalloïdique. Ce dernier n'agit ici qu'après transformation en ions I^- grâce à l'hydrolyse ; l'eau entre en réaction et ne joue pas seulement le rôle de solvant inerte.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
PREMIÈRE PARTIE	
Iode et azotate d'argent.	
HISTORIQUE	6
CHAPITRE PREMIER. — <i>Mécanisme de l'action de l'iode sur l'azotate d'argent</i>	12
A. — <i>Existence d'une première étape.</i>	12
1 ^o Pouvoir oxydant des solutions d'iode additionnées d'un excès d'azotate d'argent	12
2 ^o Détermination analytique du moment où l'iode se trouve transformé moitié à l'état d'acide hypo-iodeux, moitié à l'état d'iodure.	17
B. — <i>Existence d'une deuxième étape.</i>	28
CHAPITRE II. — <i>Evolution d'un mélange d'iode et d'azotate d'argent</i>	30
A. — Influence de la quantité d'azotate d'argent	31
B. — Influence de la dilution	33
C. — Influence de la température.	35
CHAPITRE III. — <i>Dosages utilisant l'action de l'iode sur l'azotate d'argent</i>	38
A. — La solution d'iode est versée dans la solution argentique	38
B. — La solution argentique est versée dans la solution d'iode	48
C. — Conditions de dosage.	52

SECONDE PARTIE

Etude générale de l'action de l'iode
sur les sels d'argent.

	Pages
HISTORIQUE	54
1 ^o SELS SOLUBLES	
CHAPITRE PREMIER. — <i>Mécanisme de l'action de l'iode sur les sels solubles d'argent</i>	61
CHAPITRE II. — <i>Evolution des solutions argentiques d'iode.</i>	65
A. — Influence de l'anion	65
B. — Influence de l'acidité	70
1 ^o Iodate et anhydride arsénieux en milieu acide	71
2 ^o Iode et acétate d'argent en présence d'acide acétique.	81
3 ^o Iode et sulfate d'argent en présence d'acide sulfurique.	86
CHAPITRE III. — <i>Conclusions générales de l'étude sur les solutions argentiques d'iode</i>	89
Remarque concernant le fluorure.	90
Remarque concernant l'acétate et le benzoate	92
2 ^o SELS INSOLUBLES	
CHAPITRE IV. — <i>Mécanisme de l'action de l'iode sur le chlorure d'argent</i>	93
A. — Expériences qualitatives	95
B. — Expériences quantitatives	98
1 ^o Dosage de l'acidité totale	98
2 ^o Dosage de l'acide iodique	101
CHAPITRE V. — <i>Etude cinétique de l'action de l'iode sur le chlorure d'argent</i>	103
A. — Influence de l'état physique du chlorure d'argent	103
B. — Influence de la quantité de chlorure d'argent	105
C. — Influence des électrolytes	107
D. — Influence de l'acidité.	109
E. — Influence de la lumière	111

	Pages
CHAPITRE VI. — <i>Mécanisme et cinétique de l'action de l'iode sur le bromure d'argent</i>	113
Influence de la quantité de bromure	114
Influence de l'acidité.	116
CHAPITRE VII. — <i>Mécanisme et cinétique de l'action de l'iode sur l'iodate d'argent.</i>	118
Influence de la quantité d'iodate	119
Influence de l'acidité	119
CONCLUSIONS	122

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les molécules dipolaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 Avril 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.



